ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

125. BAND

DRITTES UND VIERTES HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Abteilung Unterricht.

Private Fachschule für die Ausbildung von Chemotechnikern und Chemotechnikerinnen.

Der durch Ministerialerlaß vom 19. März 1931 genehmigte Lehrplan der Fachschule sieht ein zweijähriges Studium vor; das Bestehen der unter staatlicher Aufsicht stattfindenden Abschlußprüfung verleiht die Berechtigung zur Berufsbezeichnung „Chemotechniker(in)". Das Sommersemester beginnt am 24. April, das Wintersemester am 15. Oktober.

Ferienkurse für Hochschulstudierende.

Diese Kurse ermöglichen sowohl die Einführung in bestimmte Gebiete der analytischen und präparativen Chemie als auch die Fortführung anderwärts begonnener Arbeiten. Sie finden statt in der Zeit vom 16. März bis 20. April und vom 25. August bis 10. Oktober.

Sonderkurse in analytischer Chemie.

Die Kurse bezwecken, auch denjenigen Interessenten, die sich nicht in einer fest umrissenen chemischen Berufsausbildung befinden, die Möglichkeit zu einer Einführung in die Chemie, insbesondere in die analytische Chemie, im Rahmen der Ausstattung des Laboratoriums zu geben. Der Eintritt kann jederzeit erfolgen, soweit Arbeitsplätze vorhanden sind und das Ausbildungsziel ein derartiges Vorgehen zuläßt. Darüber hinaus finden erfahrene Chemiker Gelegenheit zur Vornahme selbständiger wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen. Das Laboratorium hat die Berechtigung zur praktischen Ausbildung von Nahrungsmittelchemikern für die Hauptprüfung.

Ausführliche Drucksachen über alle Unterrichtsmöglichkeiten des Laboratoriums sowie das Vorlesungsverzeichnis werden Interessenten gern unentgeltlich übersandt.

Wiesbaden, im Dezember 1942. **Professor Dr. R. Fresenius.**

Mitteldeutsches Werk der chemischen Großindustrie sucht zum möglichst baldigen Antritt für analytische Laboratorien

Laboranten und Laborantinnen.

Bewerbungen mit den üblichen Unterlagen sind zu richten unter **H. 51581** an **ALA, Berlin W 35.**

Zur Zeit ist Anzeigen-Preisliste Nr. 3 gültig.

Handbuch der Lebensmittelchemie

Begründet von **A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans**

Herausgegeben von **E. Bames**-Berlin, **B. Bleyer**-München, **J. Grossfeld**-Berlin

Neunter Band

Essig, Bedarfsgegenstände, Geheimmittel

Ergänzungen zu Band I-VIII · Generalsachverzeichnis

Bearbeitet von **E. Bames, A. Behre, A. Beythien, B. Bleyer, G. Büttner, A. Eichstädt, C. Griebel, A. Gronover, J. Grossfeld, H. Haevecker, A. Hesse, H. Holthöfer, W. Mohr, G. Reif, M. Rüdiger, E. G. Schenck, A. Scheunert, A. Schloemer, O. Windhausen**

Schriftleitung: **Ernst Bames**

Mit 86 Abbildungen. XVI, 1220 Seiten. 1942. RM 147.—; Ganzleinen RM 150.75

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Jena^er KPG-Rührwerk DRGM

macht den Quecksilberverschluss überflüssig

ruhiger Lauf
geringe Abnutzung
Welle und Hülse
austauschbar

SCHOTT & GEN. JENA

Bitte Druckschrift 6405 anfordern vom

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Abt. KaPeG

Reagenzien

-MERCK-

helfen Fehlschläge vermeiden und dadurch Zeit und Mühe sparen.

CHEMISCHE FABRIK

E. MERCK

DARMSTADT

Rosenthal
Laboratoriums-
PORZELLANE

Der fortschrittliche Chemiker verwendet sie mit Vorliebe

Zu haben in allen Fachgeschäften
Preisliste auf Wunsch

ROSENTHAL-PORZELLAN
Aktiengesellschaft · Abt. C. Mackredwitz/Bayr. Ostm.

Heraeus
QUARZGLAS
GESELLSCHAFT M. B. H.
HANAU
Älteste Quarzglasschmelze Deutschlands

LABORATORIUMSGERÄTE
AUS QUARZGLAS
ein mäßig blasenhaltiges Material, große Temperaturbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, gute Isolation und Ultraviolettdurchlässigkeit

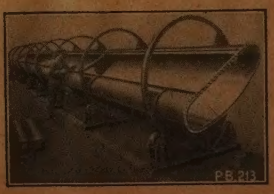
Maschinengezogene
QUARZGLASROHRE
UND -GERÄTE
aus Sonderqualität HERAEUS

QUARZGLASWOLLE
hat die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften wie Quarzglas

Carl Lang & Grosser G. m. b. H.,
Düren (Rhld.)
Spezialfabrik für Filtrierpapiere
liefern Filtrierpapiere,
Rund- und Faltenfilter,
aschenfreie Filter
in ganz hervorragender, gleichbleibender Güte.

Verdampfer · Kolloidmühlen · Extrakteure · Vakuum-Trockner

Emil Passburg
und
Berthold Block
PB 80



Gesellschaft m. b. H., Berlin-Dahlem

Mineralogisches Institut Techn. Hochschule München

Höhere Manganoxyde in der Silicatgesteins-Analyse.

Von

Oskar Hackl.

Chemisches Laboratorium des Reichsamts für Bodenforschung, Zweigstelle Wien.

[Eingegangen am 22. Juli 1942.]

Dieses Kapitel ist gegenwärtig wohl das unbefriedigendste der ganzen Gesteinsanalyse. Die Möglichkeit des Vorkommens höherer Oxyde des Mangans (Mn_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4), als solche selbst oder in silicatischer Bindung, wurde lange Zeit in der Literatur der Gesteinsanalyse überhaupt nicht in Betracht gezogen. Erst in neuerer Zeit erfolgten einige wenige und nur ganz kurze Andeutungen darüber[1]).

Es scheint noch nicht sicher zu sein, ob in der Natur höhere Manganoxyde in Silicatbindung vorkommen. Das ist von Wichtigkeit, weil die nichtsilicatischen Manganoxyde einfach säurelöslich sind. Auch in C. Doelters Handbuch der Mineralchemie ist darüber nichts Bestimmtes enthalten[2]). Bei Karpholith wird zwar Mn_2O_3 angegeben, aber nicht, ob es silicatisch gebunden ist; ähnlich auch bei Klipsteinit. Nach Muspratt[3]) gibt es aber ein Mangan^{III}-silicat, allerdings fehlen nähere Angaben darüber. Doch könnte Manganoxydsilicat auch als isomorphe Beimischung in Eisen^{III}-silicaten vorkommen.

In der Literatur findet man bei mehreren Mineralien die sonderbare Tatsache, daß eine Analyse das Mangan nur als MnO anführt, eine andere Analyse aber nur als Mn_2O_3. Es ist deshalb sehr zu vermuten, daß in diesen Fällen der scheinbare Widerspruch darauf zurückzuführen ist, daß — in Ermangelung eines positiven Nachweises der Oxydationsstufe des Mangans — von dem einen Analytiker die Manganbestimmung einfach auf MnO umgerechnet wurde und von dem anderen Chemiker hypothetisch auf Mn_2O_3.

Bei Vernachlässigung dieses Bestandteils entsteht eine zu kleine Analysensumme, weil Mn_2O_3, MnO_2 oder Mn_3O_4 nur als MnO gerechnet

[1]) E. Dittler, Gesteinsanalytisches Praktikum, S. 49 (1933); A. W. Groves, Silicate Analysis, S. 84 (1937). — [2]) Die Manganoxyde sind in Bd. III, 2. Teil, S. 839 ff. (1926) besprochen; Manganhaltige Silicate werden an verschiedenen Stellen erwähnt, besonders Bd. II, 1. und 3. Teil. — [3]) V. Bd., S. 1184 (1896).

worden sind. Das wäre bei kleineren Gehalten von einigen Zehntelprozenten noch nicht von Bedeutung, weil der Unterschied der Molekulargewichte nicht groß ist.

Wichtiger ist aber der Einfluß, der durch diesen möglichen Bestandteil auf die EisenII-oxyd-Bestimmung ausgeübt wird. Das Ausmaß dieses Fehlers hängt davon ab, welches höhere Manganoxyd vorhanden ist: Mn_2O_3, MnO_2 oder Mn_3O_4. Im Falle des Mangandioxyds entspricht[1]) 1 MnO_2..... 2 FeO nach der Gleichung

87 144

$$MnO_2 + 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 2\,H_2O.$$

1 Mangandioxyd bringt also fast doppelt soviel EisenII-oxyd zum Verschwinden. Nach den entsprechenden Gleichungen für die anderen Manganoxyde[2]) entspricht 1 Mn_2O_3 auch 2 FeO und 1 Mn_3O_4 ebenfalls

158 144 229

2 FeO. ManganIII-oxyd zerstört demnach etwas weniger als gleichviel

144

FeO, und Manganoxyduloxyd etwas mehr als die Hälfte an EisenII-oxyd.

Nach umfangreichen Literaturstudien, welche nichts Brauchbares ergaben, wurden von mir verschiedene Möglichkeiten, die vielleicht zu einer Lösung führen konnten, in Betracht gezogen und teilweise auch experimentell bearbeitet, jedoch auch ohne das Ziel zu erreichen. Dennoch soll hier eine Übersicht über diese Bestrebungen gegeben werden, um die Aufsuchung eines richtigen Weges anzuregen und seine Auffindung zu erleichtern.

Es wäre zu erwarten, daß die praktisch so wichtige Braunsteinanalyse dieses Problem bereits längst gründlich bearbeitet und gelöst hätte. Das ist aber nicht der Fall, teils deshalb, weil dabei technisch nicht das ursprünglich vorhandene höhere Manganoxyd interessiert, sondern nur jenes, das nach der Oxydation des etwa vorhandenen zweiwertigen Eisens noch wirksam übrigbleibt. Daher liefen alte Bestrebungen hier sogar darauf hinaus, das EisenII-oxyd möglichst vollständig zu oxydieren (wodurch der von uns betrachtete und in der Silicatanalyse unerwünschte Fehler nur noch größer wird), ohne sich dafür zu interessieren, wieviel davon ursprünglich vorhanden war[3]). Neuere Darstellungen beachten diese Frage meist

---

[1]) Siehe z. B. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II. Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 527 (1913).

[2]) $Mn_2O_3 + 2\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O.$
$Mn_3O_4 + 2$ „ $+ 4$ „ $=$ „ $+ 3$ „ $+ 4$ „

[3]) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., II, S. 385 (1877—1887). — F. Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode, II. Abtlg., S. 205 (1856) bestimmt den „Eisenoxydgehalt" im Braunstein nach dem Lösen in Salzsäure und Reduzieren; dabei ergibt sich aber nicht das Eisenoxyd, sondern das Gesamteisen.

überhaupt nicht oder ganz unzureichend[1]). H. Beckurts [Maßanalyse, S. 363 (1913)] erwähnt bei der Methode von Bunsen für Braunstein nur „daß die Gegenwart von Eisenverbindungen nicht stört, wenn es nicht in der Oxydulform oder als Schwefeleisen vorhanden ist"; gerade das ist aber unser hier zu berücksichtigendes Problem[2]). Die ziemlich umfangreichen Zitate über Braunsteinanalyse bei A. Rüdisüle[3]) enthalten (S. 612) in dieser Hinsicht das oben aus Fresenius Angeführte und die Angabe (S. 621), daß EisenII-oxyd stört.

Bei dieser Sachlage sind auch alle bisherigen Angaben über den quantitativen Gehalt von Braunstein an höherem Manganoxyd unverläßlich und teilweise sicher falsch, weil stets mit der Möglichkeit des Vorhandenseins von zwei- oder auch dreiwertigem Eisen zu rechnen ist, die bei keiner Methode gleichzeitig ausgeschaltet sind, was nicht hindert, daß die Resultate technischen Zwecken genügten (siehe oben).

Der Abschnitt über Analysenmethoden der Manganoxyde in Doelters Mineralchemie[4]) enthält nichts über unser Problem. Von der großen Zahl wiedergegebener Analysen (S. 846—965) ist vieles skeptisch zu betrachten, besonders wenn die fraglichen Bestandteile als nebeneinander vorkommend erscheinen, ohne Angabe über die Analysenmethode. Muspratt (a. a. O., Bd. V, S. 1089—94) gibt in einer Übersicht über Braunstein gar vier Analysen an (1089/90), welche sogar quantitative Bestimmungen von MnO, Mn_2O_3, MnO_2, FeO und Fe_2O_3 enthalten, allerdings ohne die geringste Mitteilung über die angewendeten Methoden.

Von der mineralogischen Seite her beschäftigten sich damit auch F. v. Kobell[5]), S. L. Penfield[6]) und Helmut Otto. Letzterer teilte eine

[1]) Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., I, S. 970—75 (1921); 8. Aufl., II. 1. Teil, S. 784—87; Ergänzungs-Werk II. Teil, S. 356—58; A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, I, S. 387—400 (1901); A. Classen, Theorie und Praxis der Maßanalyse (1912); I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II. Teil (1928). H. Ditz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **219**, 113 (1934); vgl diese Ztschrft. **118**, 361 (1939/40). — [2]) Siehe auch Muspratts Encyklopädisches Handbuch der technischen Chemie, V, S. 1111—30, S. 1107/8 und S. 1113 über FeO. Nach letzterer Stelle gibt die Oxalsäure-Methode in Gegenwart von FeO ungenaue Resultate, nach F. Mohr den Dioxydgehalt aber richtig an (?). Die Angabe S. 1121, daß die Bunsen-Methode durch FeO nicht beeinträchtigt wird, ist nicht glaubhaft, da die Reaktion zwischen FeO und höherem Manganoxyd oder Chlor doch auch hierbei stattfindet. — [3]) Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, V, S. 610—630 (1918). — [4]) III, 2. Teil, S. 829, bearbeitet von E. Dittler. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. **97**, 180 (1866) Klipsteinit. — [6]) Americ. Journ. Sci. [3] **46**, 290/1 (1892). S. L. Penfield berichtet über ein Mineral, dessen Eisengehalt nur aus dreiwertigem Eisen bestand und das beim Flußsäure-Aufschluß unter Zusatz von EisenII-sulfat mit Permanganat weniger FeO ergab als zugesetzt worden war, was auf höherwertiges Manganoxyd zurückgeführt wird. Aber damit ist nicht bewiesen, daß dieser Wert für Manganoxyd richtig ist und daß kein FeO vorhanden war; denn ein kleinerer Gehalt davon als dem Manganoxyd entspricht, wäre eben nur nicht auffindbar gewesen und hätte das Ergebnis für Manganoxyd verringert.

direkte Methode zur Bestimmung von dreiwertigem Mangan in Silicaten mit[1]). Sie beruht darauf, daß mit Flußsäure im Kohlensäurestrom gelöst wird und dann das dreiwertige Mangan (das sich durch Rotfärbung der Lösung zu erkennen gibt) mit EisenII-salzlösung und Diphenylamin als Indikator titriert wird [siehe auch das Verfahren von R. Lang und Fr. Kurtz[2])] zur Bestimmung von Eisen und Mangan nebeneinander. Über die Anwesenheit von EisenII-oxyd und Störung dadurch wird kein Wort erwähnt. Die Methode ist für Gesteine unbrauchbar, weil überhaupt keine anderen Bestandteile vorhanden sein dürfen, welche auch dreiwertiges Mangan reduzieren oder zweiwertiges Eisen oxydieren, denn sonst entstehen schwere Fehler.

Der Versuch, umgekehrt das gesamte EisenII-oxyd genau zu bestimmen und nach dem Aufschluß mit Flußsäure im CO_2-Strom festzustellen, wieviel FeO noch vorhanden ist (falls es überschüssig war), um aus der Differenz an FeO das dreiwertige Mangan zu berechnen, mißlingt gleichfalls, weil bei der Bestimmung des gesamten EisenII-oxyds auch schon der dem MnIII entsprechende Teil verloren geht. Ein weiterer Fehler entsteht durch den in Gesteinen vorhandenen Sulfidschwefel, der auf Manganoxyde wenigstens teilweise reduzierend wirkt. Otto[1]) hat übrigens zur Prüfung der Methode nur ein reines MnganIII-salz verwendet, was für die praktische Analyse in so komplizierten Fällen noch nicht beweisend ist[3]).

Alle diese Verfahren berücksichtigen neben dem Manganoxyd nur etwa gleichzeitig vorhandenes MnganII-oxyd und EisenIII-oxyd, aber nicht auch EisenII-oxyd. Damit beginnen jedoch erst die großen Schwierigkeiten, welche die Literatur meist ganz übergeht oder bestenfalls nur andeutet, ohne eine Abhilfe anzugeben. Das gilt auch von der Methode von Bunsen, dem jodometrischen Verfahren von Rupp, der Wasserstoffperoxydmethode, dem gasvolumetrischen Verfahren usw., die sämtlich in diesem Fall versagen.

---

[1]) Mineral.-petrogr. Mitt. **47**, 91—93 (1935). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **81**, 227, 229 (1930). Für eine Aufarbeitung des Ammoniak-Niederschlages kommt dieses Verfahren nicht in Betracht, weil die Einführung von viel Phosphorsäure und Natriumfluorid die folgende Titan-Colorimetrie verhindert. Aber auch wenn man die Titanbestimmung vorausstellt, ist ein etwaiger Einfluß des vorhandenen Titans auf die erwähnte Methode noch nicht untersucht. — [3]) H. Leitmeier und F. Feigl [Mineral.-petrogr. Mitt. **39**, 237 (1929)] berichten über Mn_2O_3-haltigen Kelyphit, von J. Mrha analysiert. In dessen Originalarbeit (Mineral.-petrogr. Mitt. **19**, 126/7) ist aber kein Wort von Mn_2O_3 zu finden, sondern nur gewöhnliches MnO. Es liegt auch keine Verwechslung mit der von Mrha benutzten Wägungsform Mn_3O_4 vor, sondern Leitmeier und Feigl haben die genauen Zahlen des Cr_2O_3-Gehaltes dieser Gesteine irrtümlich als Mn_2O_3 angegeben; damit ist aber auch die diesbezügliche Schlußfolgerung dieser Autoren ohne Grundlage.

Die Methode von Fikentscher-Nolte[1]) erhitzt den Braunstein mit überschüssigem EisenII-sulfat und einem gewogenen Kupferstreifen in salzsaurer Lösung bei Luftabschluß. Aus dem Gewichtsverlust des Kupferstreifens wird das Mangandioxyd berechnet[2]). Hier stört zwar nicht ein Gehalt an EisenII-oxyd, wohl aber ein solcher an Eisenoxyd, das zu stärkerer Kupferauflösung, also höheren Resultaten führt. Es ist deshalb eine Gegenprobe (Blindversuch) notwendig, und ferner wäre erst noch der Einfluß der übrigen Gesteins-Nebenbestandteile sowie der Flußsäure zu untersuchen.

Auch das Verfahren von E. Müller und P. Koppe[3]) bzw. F. J. Metzger und L. E. Marrs[4]), das auf der in flußsaurer Lösung erfolgenden Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{III} durch Mn^{VII} beruht, ist für den hier vorliegenden Fall nicht verwendbar wegen der schon während der Aufschließung stattfindenden Einwirkung des zweiwertigen Eisens.

Der Rat, den Groves (a. a. O., S. 84) gibt, nämlich das EisenII-oxyd um den dem höheren Manganoxyd entsprechenden Betrag zu erhöhen, ist theoretisch richtig, nützt aber nichts, weil eben eine geeignete Methode zur Bestimmung des höheren Manganoxyds fehlt.

Ein Vorschlag von J. Jakob[5]), die ganze Analyse möglichst genau durchzuführen und dann die Differenz zu 100% als Sauerstoff für höheres Manganoxyd anzunehmen und in Rechnung zu stellen, ist gänzlich unbrauchbar; eine solche Differenz hat ja meistens ganz andere Ursachen und eine Analyse kann auch bei Vorhandensein kleiner Mengen höherer Manganoxyde etwas über 100% ergeben, so daß man auf diese Art lediglich ein Glücksspiel betreiben würde[6]).

A. T. Tscherny[7]) schließt FeO- und MnO_2-haltige Proben mit Flußsäure-Schwefelsäure unter Zusatz einer bestimmten Menge EisenII-

---

[1]) Muspratt a. a. O., V, S. 1115—17. — [2]) Die dem Manganoxyd äquivalente Menge Eisen wird in Chlorid verwandelt, von welchem die entsprechende Menge Kupfer gelöst wird. — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **53**, 295 (1914). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **53**, 296 (1914). — [5]) Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse, S. 25, Anm. 2 (1928). — [6]) Überdies besitzen die Methoden von Jakob noch weniger als andere die dafür genügende Genauigkeit. Er schreibt nämlich selbst (Vorwort, III/IV) „daß es keinen Wert hat, für die Gesteinsanalyse die größtmögliche Genauigkeit anzustreben" (was keineswegs allgemein richtig ist). Aber auch mit den gegenwärtig allerbesten Methoden wäre es ganz aussichtslos, eine solche indirekte Ermittlung höherer Manganoxyde vorzunehmen, weil sie nur der algebraischen Summe aller Fehler gleichkommt. Davon abgesehen, bleibt der durch Manganoxyd bewirkte Fehler in der zu niedrigen Eisenoxydulbestimmung bestehen, welcher sich in der Analysensumme und somit wieder in dem aus Differenz ermittelten Manganoxyd auswirken würde. — [7]) Ukrain. Chem. Journ. **11**, 15 (1936); vgl. diese Ztschrft. **118**, 419 (1939/40).

sulfat[1]) auf und titriert mit Permanganat. In einer anderen Einwage wird der aktive Sauerstoff nach E. Rupp bestimmt. Nach Umrechnung soll sich aus der Permanganattitration nach Abzug des zugesetzten EisenII-oxyds und Addition des dem aktiven Sauerstoff entsprechenden EisenII-oxyds das gesamte EisenII-oxyd ergeben. Das wäre doch auch nur dann richtig, wenn bei der Bestimmung nach Rupp das EisenII-oxyd nicht auf das Manganoxyd einwirken würde. Davon ist aber in der Literatur nichts bekannt[2]), sondern nur, daß das dreiwertige Eisen dabei unschädlich ist. Das Verfahren ist offenbar nur anwendbar, wenn MnO_2 als solches ganz säurelöslich (und überwiegend), FeO dagegen vollständig unlöslich vorhanden ist.

Die Arbeit von J. Hoffmann[3]) befaßt sich zwar mit empfindlichen Reaktionen auf verschiedene Oxydationsstufen des Mangans in Mineralien; doch ist hierbei nicht unser Fall einer Aufschließung mit Flußsäure in Betracht gezogen und auch nicht die Einwirkung des EisenII-oxyds.

Man könnte sagen, daß dieses Problem höchstens ein theoretisches sei, aber von keiner praktischen Bedeutung, weil höhere Manganoxyde enthaltende Proben gleichzeitig gar kein EisenII-oxyd aufweisen können,denn beide Bestandteile schließen einander gegenseitig aus. Das mag für reine Mineralien wahrscheinlich zutreffen[4]), bei nicht ganz reinem Material, gemischten Erzen und besonders Gesteinen können sie aber sehr wohl beide vorhanden sein, nämlich in verschiedenen Mineralien nebeneinander. Man hat also im allgemeinen Fall bei Gesteinen damit zu rechnen, daß die vier hier wichtigen Bestandteile (FeII, FeIII, MnII und höheres Manganoxyd) teils in säurelöslicher oxydischer oder auch carbonatischer Form, teils aber auch silicatisch gebunden vorliegen.

Direkte Titration des EisenII-oxyds ergibt zu wenig (weil FeO schon teilweise oxydiert wurde) und direkte Bestimmung des Eisenoxyds gibt zu viel (weil FeIII vermehrt wurde), beides um den äquivalenten Betrag des Manganoxyds, der sich aber nicht feststellen läßt.

Aufschluß mit Flußsäure-Schwefelsäure unter Zusatz von Titantrichlorid oder -sulfat oder ähnlichem, wodurch höheres Manganoxyd reduziert wird, mit nachfolgender Ermittlung des Verbrauchs führt auch nicht zum Ziel, weil FeO gleichfalls reduzierend wirkt und vorhandenes Eisenoxyd auch einen Teil des zugesetzten Reduktionsmittels verbraucht.

Zusatz einer bestimmten Menge EisenII-sulfat bei der Aufschließung und nachherige Bestimmung des Überschusses wurde öfter angewendet,

[1]) Dadurch wird die Reaktion zwischen FeO und Manganoxyd nicht aufgehoben; dieser Zusatz hat nur den Zweck, bei überschüssigem Manganoxyd das Verhältnis umzukehren in überschüssiges FeO. — [2]) Z. B. H. und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, S. 210 (1930); I. M. Kolthoff, a. a. O., II, S. 380. — [3]) Vgl. diese Ztschrft. 118, 117 (1939/40). — [4]) Gesichert ist auch das nicht, weil wir eben bisher keine geeignete Methode zur Feststellung und Bestimmung haben.

gibt aber auch kein richtiges Resultat, wenn — normalerweise — ursprüngliches EisenII-oxyd in unbekannter Menge vorhanden ist.

Man sollte meinen, daß die vier unbekannten Größen FeII, FeIII, MnII und Manganoxyd doch ermittelt werden können, wenn auch nicht jeder dieser vier Bestandteile direkt für sich bestimmbar ist, und zwar durch Feststellung mehrerer analytischer Werte, welche zwei dieser Größen ergeben bzw. enthalten, so daß man schließlich durch vier Bestimmungsstücke vier Gleichungen erhält, aus welchen die vier Unbekannten berechnet werden können. In dieser Hinsicht ausgeführte Versuche haben mir leider gleichfalls noch keine Lösung des Problems ergeben, sondern nur Ansätze dazu:

Gemeinsame Titration von FeIII + MnIII und MnIV durch dreiwertiges Titan ergibt den richtigen Verbrauch (a) für die Summe von beiden; denn obwohl höherwertiges Mangan schon vorher durch FeII reduziert wurde, so ist dafür die äquivalente Menge an FeIII entstanden und dazugekommen. Aber auch damit kommt man nicht weiter, solange nicht der ursprüngliche Betrag von FeIII oder Manganoxyd bestimmbar ist.

Titration mit Permanganat (Verbrauch b) ergibt FeII — Manganoxyd (bzw. das Äquivalent dafür).

Addiert man a + b so erhält man $Fe_2O_3 + FeO$:

Titantrichlorid gibt . .	$Fe_2O_3 + Mn_2O_3$ (bzw. MnO_2)
Permanganat gibt . .	$FeO - Mn_2O_3$
Summe . .	$Fe_2O_3 + FeO$

Außerdem ist das Gesamteisen bestimmt (c) und das Gesamtmangan (d). Damit hat man für die beiden unbekannten Eisenformen scheinbar zwei Gleichungen, um sie daraus berechnen zu können.

Da aber a + b nicht in Grammen, sondern in maßanalytischen Werten ausgedrückt ist, so sind aus (a + b) und c nicht EisenIII- und EisenII-oxyd (FeIII und FeII) berechenbar, denn a + b = c. Und überdies ist für beide Manganformen nur ein Bestimmungsstück (Gesamt-Mn) vorhanden.

Zu unterscheiden sind ferner zwei Fälle:

1. EisenII-oxyd ist im Überschuß gegenüber Manganoxyd; dann kann mit den üblichen Methoden überhaupt kein Manganoxyd aufgefunden werden.

2. Manganoxyd überwiegt. Dieser Fall kann durch Zusatz einer bestimmten Menge EisenII-oxyd-Salz leicht in den ersten verwandelt werden[1]).

[1]) Um Manganoxyd überhaupt festzustellen, hat man diesen Weg beschritten und nach Zusatz einer bekannten Menge EisenII-salz (meist Sulfat) dessen Rest zurücktitriert, um aus der Differenz auf Manganoxyd zu schließen. Der öfter unternommene Versuch, auf diese Art das Manganoxyd auch quantitativ zu bestimmen, ist aber aussichtslos und muß falsche Resultate ergeben, weil dabei um die dem ursprünglich vorhandenen EisenII-oxyd äquivalente Menge Manganoxyd zu wenig erhalten wird (falls letzteres überwiegt; wenn nicht, dann ist es so gar nicht auffindbar).

Man könnte auch daran denken, vor der Aufschließung (ähnlich der Braunsteinanalyse) eine gewogene Menge eines anderen Reduktionsmittels als das öfter verwendete EisenII-oxyd beizumischen, durch welches das Manganoxyd reduziert wird. Dabei ist aber die Frage zu entscheiden, ob das Manganoxyd zuerst auf dieses spezielle Reduktionsmittel oder auf das schon ursprünglich vorhandene EisenII-oxyd oxydierend wirkt. Meine vorläufigen Versuche darüber, besonders mit dem in der Braunsteinanalyse verwendeten Natriumoxalat, führen durch hierbei auftauchende weitere Fragen zu einer ganzen Reihe von Nebenuntersuchungen. Überdies ergab sich auch der begründete Verdacht, daß Natriumoxalat beim Erwärmen mit Manganoxyd in schwefelsaurer Lösung schon durch die Hitze sich teilweise zersetzt, was durch mehrere Angaben anderer Autoren bestätigt wird. Schließlich wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt, weil hier (anders als bei Braunstein) bei Überwiegen von FeO durch Titration nach der Aufschließung nicht der verbliebene Oxalatrest (und aus der Differenz das Manganoxyd), sondern nur seine Summe mit dem EisenII-oxyd bestimmt werden kann. Es müßte deshalb die Ermittlung des Oxalatüberschusses auf ganz anderem Weg erfolgen[1]), der von FeO nicht beeinflußt wird.

Weiter versuchte ich festzustellen, ob die Reaktion des dreiwertigen Mangans durch Erhitzen mit Phosphorsäure[2]) auch neben überschüssigem EisenII-oxyd eintritt; es zeigte sich, daß dies nicht der Fall ist.

Mit den bisherigen Mitteln ist die vorliegende Aufgabe nur lösbar, wenn das ganze EisenII-oxyd in silicatischer und säure-unlöslicher Bindung vorliegt, dagegen das Manganoxyd nicht als Silicat, sondern in säurelöslicher Form. Dann läßt sich durch Anwendung der EisenII-sulfatmethode ohne Flußsäure das Manganoxyd bestimmen, woraus sich zusammen mit den übrigen Bestimmungen[3]) alle vier Bestandteile ergeben (FeO, Fe_2O_3, MnO, Manganoxyd):

Gesamtmangan —Manganoxyd = MnO[4]). Permanganattitration (in Kubikzentimetern) + Äquivalent für Manganoxyd (*ccm*) = FeO[5]); bzw. Titantrichloridtitration —Äquivalent für Manganoxyd = Fe_2O_3. Gesamteisen —FeII = FeIII; bzw. Gesamt-Fe —FeIII = FeII.

Auch wenn umgekehrt das EisenII-oxyd in säurelöslicher Form vorhanden sein sollte (z. B. als Carbonat oder säurelösliches Silicat), dagegen

---

[1]) Vielleicht durch Bestimmung der aus dem Oxalat entstandenen Kohlensäure, wobei aber wieder das Carbonat des Gesteins stört und auszuschalten wäre. — [2]) Muspratt, a. a. O., V, S. 1154 und 1183. — [3]) Permanganat-Titration nach Flußsäure - Schwefelsäure - Aufschließung, FeO — Manganoxyd ergebend; oder Titration mit Titantrichlorid nach Aufschluß mit Flußsäure-Schwefelsäure, Fe_2O_3 + Manganoxyd ergebend; ferner Gesamteisen und Gesamtmangan. — [4]) Alle drei in der gleichen Manganform ausgedrückt, als Mn oder MnO. — [5]) Alles in Kubikzentimetern gleicher Normalität ausgedrückt.

das Manganoxyd als unlösliches Silicat, wäre eine Lösung möglich durch Bestimmung des EisenII-oxyds ohne Flußsäure usw. ähnlich wie oben, woraus sich zuerst FeIII ergibt aus der Differenz vom Gesamteisen. Manganoxyd kann ermittelt werden aus dem Permanganatverbrauch nach dem Flußsäureaufschluß (a *ccm* = FeO — Manganoxyd; Manganoxyd = FeO — a). MnO ergibt sich dann aus der Differenz vom Gesamtmangan.

Ähnlich könnte vorgegangen werden, falls sich FeIII und Manganoxyd bezüglich ihrer Löslichkeit in Säure scharf unterscheiden.

Wahrscheinlich ist von all diesen Kombinationen die erste, doch ist man im praktischen Fall gerade über diese Verhältnisse eben nicht mit Sicherheit unterrichtet. Und überdies ist es nicht unmöglich, daß alle diese vier Bestandteile teils oxydisch-säurelöslich, teils silicatisch-unlöslich vorhanden sind.

Es ist vorläufig nicht abzusehen, wie es möglich sein wird, die Reaktion zwischen FeO und höherem Manganoxyd zu verhindern, und es bleibt wohl nur die Hoffnung auf eine Substanz, die mit dem EisenII-oxyd früher quantitativ reagiert als das Manganoxyd[1]) bzw. ein reduzierendes Reagens, das früher auf das Manganoxyd wirkt als das EisenII-oxyd.

Um die Sache noch mehr zu erschweren kommt dazu, daß es für eine genaue Korrektur des EisenII-oxyds erforderlich wäre, die nähere Art des höheren Manganoxyds festzustellen und zu bestimmen, was unter den vorliegenden Verhältnissen derzeit noch weniger möglich ist; um so weniger, als nicht nur mit einem dieser Manganoxyde gerechnet werden sollte, sondern auch damit, daß gegebenenfalls sogar zwei von ihnen gleichzeitig vorhanden sein können. Die von A. Classen[2]) angegebene Methode zur Bestimmung verschiedener Oxydationsstufen des Mangans nebeneinander ist nämlich bei Gegenwart von EisenII-oxyd unbrauchbar.

Jod-Luft-Untersuchungen.

Von

H. Jesser und **E. Thomae.**

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt der Auslandsdeutschen Stuttgart.

[Eingegangen am 27. August 1942.]

In den Jahren 1936 und 1937/38 haben wir, im Zusammenhang mit den chemisch-bioklimatologischen Untersuchungen von H. Cauer vom Reichsgesundheitsamt, in Stuttgart die Untersuchung der Luft auf ihren

[1]) Zu versuchen wäre u. a. Phenanthrolin, α, α'-Dipyridyl. — [2]) Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, I, S. 400/1 (1901). Diese Methode findet sich schon in F. Mohrs Lehrbuch der chem.-analyt. Titrirmethode, II. Abtlg., S. 207/8 (1856), aber hier mit Ferrosalz; S. 207, letzter Absatz, 1. Zeile, letztes Wort, ist der Druckfehler abzuändern in „Eisenoxydulsalze".

Jodgehalt durchgeführt und über die Ergebnisse in dieser Zeitschrift berichtet[1]).

Der damals gefundene relativ hohe Jodgehalt wurde von Cauer mit der Verschwelung des jodhaltigen Tanges in der Bretagne in Zusammenhang gebracht. Wie Cauer mitteilte, haben die Verschwelungen in der Bretagne schon im Jahre 1937/38 fast völlig aufgehört.

Es schien uns daher wichtig genug, die Verhältnisse erneut zu untersuchen, und wir führten im Jahre 1941 21 Bestimmungen durch.

Die Methodik der Luftentnahme sowie die mikrochemische Aufarbeitung der Proben geschah in der in den früheren Arbeiten[1]) beschriebenen Weise.

Die im Jahre 1941 erhaltenen Untersuchungsergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle I (S. 91) enthält die eigenen Untersuchungsergebnisse; in Tabelle II (S. 92) sind die vom Reichswetterdienst Berlin in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellten und vom Meteorologen des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart K. Schwalb fertiggestellten meteorologischen Angaben, für die an dieser Stelle ebenfalls gedankt sei, enthalten.

Vergleicht man die für 100 *cbm* Luft erhaltenen Ergebnisse mit den Werten des Jahres 1937/38, so ist ein weiterer Rückgang des Jodgehaltes der Luft festzustellen. Während in den Jahren 1937/38 der Höchstwert 11,3 γ Jod, der niedrigste Wert 0,8 γ Jod, der Durchschnittswert 3,56 γ Jod betrug, wurden im Jahre 1941 als Höchstwert 6 γ Jod, als niedrigster Wert 0,6 γ Jod und als Durchschnittswert 2,25 γ Jod für 100 *cbm* Luft gefunden.

In bezug auf den Zusammenhang des Luftjodes mit den meteorologischen Verhältnissen bestätigt sich unsere frühere Feststellung, daß die aus westlicher Richtung kommenden Luftmassen im allgemeinen jodreicher sind. Der Durchschnittswert für Luftmassen aus westlicher Richtung beträgt 2,57 γ Jod, aus östlicher Richtung 1,55 γ Jod; die Werte der Luftmassen aus nördlicher Richtung liegen dazwischen (1,6 γ Jod für 100 *cbm* Luft). Wenn dabei Ausnahmen auftreten, so dürfte dies darauf zurückzuführen sein, daß die Entnahme der Luftproben in der Stadtmitte stattfand, also in dem verhältnismäßig engen Talkessel der Stadt Stuttgart, wo nur ein sehr langsamer Abzug der Altluft erfolgt.

Wenn die neue Untersuchung hinsichtlich der absoluten Werte noch eine weitere Abnahme des Jodgehaltes der Luft gegenüber 1937/38 aufweist, so könnte dies mit einem weiteren kriegsbedingten Rückgang der Verschwelungen an der französischen Küste in Zusammenhang stehen.

[1]) Diese Ztschrft. **110**, 275 (1937) und **116**, 305 (1939).

Tabelle I.

Stuttgart 270 *m* über NN.

Lfd. Nr.	Datum	Luftdruck (Tagesmittel)	Windrichtung und -stärke	Witterung	Temperatur °C 7 Uhr	Temperatur °C höchste des vorhergehenden Tages	Temperatur °C tiefste der letzten Nacht	Sonnenscheindauer in Stdn.	Niederschlag *mm*	Angewendet *cbm* Luft	Dauer der Entnahme Stdn.	*cbm* je Stde.	Gefundenes Jod *γ*	Gefundenes Jod für 100 *cbm* *γ*	Zeit der Entnahme Uhr
1	5. 5. 41	736,1	NW 1	heiter	4,6	13,7	1,2	10,2	—	19	4	4,8	0,75	3,9	10
2	6. 5. 41	733,0	NW 1	heiter	4,1	11,4	3,9	7,8	—	28	6	4,6	0,25	0,89	8
3	9. 5. 41	734,3	N 1	heiter	2,6	15,5	1,7	13,1	—	26	5	5,2	0,5	1,9	7^{45}
4	12. 5. 41	741,0	N 1	bewölkt	1,4	11,7	0,4	11,1	—	23	6	3,8	0,5	2,1	8^{15}
5	13. 5. 41	739,9	NE 1	heiter	1,2	17,0	0,2	13,2	—	25	6	4,1	0,25	1,0	8
6	14. 5. 41	736,4	NW 1	heiter	6,7	20,3	3,9	12,1	—	25	6	4,1	0,5	2,0	8
7	15. 5. 41	732,0	W 2	bewölkt	11,3	17,8	7,3	2,4	8,1	25	6	4,1	0,5	2,0	8^{30}
8	12. 8. 41	732,8	SW 1	bewölkt	16,4	25,0	14,8	4,8	—	20	6	3,3	0,5	2,5	8
9	16. 8. 41	731,3	W 1	bewölkt	18,0	21,8	15,8	1,2	0,1	21	5	4,2	0,75	3,5	9
10	19. 9. 41	742,5	E 2	halbbedeckt	8,0	15,2	7,7	4,2	—	22	5	4,4	0,75	3,4	8
11	3. 10. 41	740,5	NE 1	bewölkt	11,4	17,7	11,2	3,7	—	39	7	5,8	0,25	0,6	9
12	6. 10. 41	743,0	NE 1	bedeckt	12,0	16,2	11,9	—	—	32	6	5,3	0,5	1,6	8^{30}
13	9. 10. 41	738,1	W 1	bewölkt	11,7	20,7	11,5	—	—	33	6	5,5	0,5	1,5	9
14	14. 10. 41	737,2	SW 1	halbbedeckt	1,0	11,4	0,6	3,0	—	34	6	5,8	1,0	2,9	10^{30}
15	17. 10. 41	737,4	W 1	bedeckt	5,1	11,4	3,4	—	—	24	6	4,0	0,5	2,0	8^{45}
16	14. 11. 41	733,7	NE 2	bewölkt	5,1	8,4	—0,7	2,8	—	39	7	5,5	0,25	0,6	9^{30}
17	17. 11. 41	737,3	SW 1	heiter	5,0	10,9	4,8	2,0	3,9	29	5	5,8	0,25	0,8	9
18	24. 11. 41	741,1	SW 1	bedeckt	3,4	5,9	0,2	—	0,1	40	8	5,0	0,5	1,2	8^{30}
19	9. 12. 41	734,1	SW 2	bedeckt	1,1	5,2	0,0	0,4	0,0	27	5	5,4	0,5	1,8	8^{30}
20	10. 12. 41	738,7	SW 1	bewölkt	5,4	9,9	4,3	0,1	1,0	20	5	5,0	1,0	5,0	9
21	11. 12. 41	737,3	SW 2	bedeckt	7,6	10,7	5,4	1,2	0,2	25	4	6,2	1,5	6,0	9^{30}

Der Niederschlag wird morgens 7^{25} Uhr gemessen und bezieht sich auf die vorhergegangenen 24 Stunden.

Tabelle II.

Art und Herkunft der Luftmassen über Stuttgart zu den angegebenen Terminen:

1	5. 5. 41	Aus dem Raum Nordsee, Norwegen, stammende maritime Kaltluft.
2	6. 5. 41	Aus demselben Raum wie am 5. 5., etwas gealtert.
3	7. 5. 41	Maritime Kaltluft, gealtert, aus dem Raum Skandinavien, Nordsee.
4	8. 5. 41	Nordskandinavien, Finnland, westliche Ostsee, maritime Kaltluft. Föhniges Absinken.
5	9. 5. 41	Maritime Kaltluft aus Nordsee, Dänemark, Norwegen. Föhniges Absinken.
6	10. 5. 41	Kaltluft, gealtert, aus dem Raum Skandinavien, teils über Westrußland herangeführt.
7	11. 5. 41	Wie am 10. 5., gealtert und kontinentalen Charakters.
8	12. 5. 41	Aus dem Raum Norwegen, Nordsee, Dänemark, westliche Ostsee.
9	13. 5. 41	Nordschottland, Nordsee, maritime Kaltluft arktischen Ursprungs.
10	14. 5. 41	Zwischen Schottland und Norwegen herangeführte maritime Kaltluft.
11	15. 5. 41	Mischluft zwischen der von Norden kommenden Kaltluft und der aus Südwest herangeführten maritimen gemäßigten Warmluft.
12	12. 8. 41	Maritim gemäßigte Kaltluft aus dem Raum Irland Nord-Nordwest-Frankreich.
13	13. 8. 41	Aus dem Raum Irland, Nord-Nordwest-Frankreich kommende maritim gemäßigte Kaltluft.
14	14. 8. 41	Siehe 13. 8. 41.
15	15. 8. 41	Über Spanien, Südfrankreich herangeführte tropische Warmluft.
16	16. 8. 41	Maritim gemäßigte Kaltluft von westlich Irland über Westfrankreich, Biskaya herangeholt.
17	12. 9. 41	Gealterte, aus dem Raum Norwegen, östliche Nordsee, Dänemark stammende maritim gemäßigte Luft.
18	3. 10. 41	Eine aus Süd-Ost-Europa, Adria, zugeführte kontinental gemäßigte Warmluft.
19	4. 10. 41	Siehe 3. 10. 41.
20	5. 10. 41	Kontinental gemäßigte Warmluft aus Süd-Ost-Europa und Adria.
21	6. 10. 41	Über das West-Schwarzmeergebiet, über die Donauländer und Balkan herangeführte gealterte kontinental gemäßigte Warmluft.
22	7. 10. 41	Siehe 6. 10. 41, gealtert.
23	8. 10. 41	Siehe 6. 10. 41, gealtert.

24	9. 10. 41	Siehe 6. 10. 41, gealtert.
25	14. 10. 41	Gemäßigte Kaltluft, Kanalgebiet, Nordsee, Schottland, England, föhniges Absinken.
26	15. 10. 41	Maritim gemäßigte Kaltluft aus dem Raum Irland, Süd-England, Belgien.
27	16. 10. 41	Irland, Süd-England, Belgien, gealtert, maritim gemäßigte Kaltluft.
28	17. 10. 41	Maritim gemäßigte Warmluft, föhniges Absinken aus Biskaya mit Luftmassen von Irland, Süd-West-England, Nord-West-Frankreich gemischte, maritim gemäßigte Kaltluft.
29	14. 11. 41	Vom Schwarzmeer über den Balkan herangeführte, kontinental gemäßigte Luft.
30	15. 11. 41	Aus Rußland über den Balkan herangeführte, kontinental gemäßigte Arktikluft.
31	16. 11. 41	Aus Rußland über den Balkan und die Alpen herangeführte kontinental gemäßigte Kaltluftmasse.
32	17. 11. 41	Aus Biskaya, Westfrankreich, herangeführte, maritim gemäßigte Kaltluft.
33	24. 11. 41	Westfrankreich, Biskaya, maritim gemäßigte Tropenluft.
34	9. 12. 41	Luftmasse aus dem Raum Irland, Südengland, Britannien.
35	10. 12. 41	Vor 3 Tagen über den Azoren gelegene, nach Westfrankreich gelangte, maritim gemäßigte Tropenluft.
36	11. 12. 41	Von den Azoren über Westfrankreich gelangte, maritim gemäßigte Tropenluft.

Schnellfällung der Kieselsäure durch spontane Koagulation.

Von

Hans Fuchshuber, Kassel.

Chemisches Laboratorium der Firma Henschel u. Sohn.

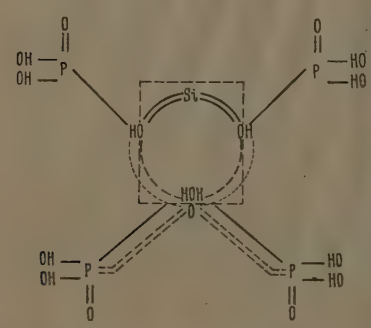
[Eingegangen am 13. Oktober 1942.]

Das Bestreben, die Siliciumbestimmung in Leichtmetall-Legierungen möglichst kurz und einfach zu gestalten, ist bei der vielseitigen Anwendung dieser Werkstoffgruppe wohl verständlich. In der Absicht, dieser Forderung Rechnung zu tragen, wurde ich auf einen ganz neuen Weg der Siliciumumsetzung gebracht, der zu einer erheblichen Vereinfachung des Analysenganges führte und über den ich an dieser Stelle wiederholt berichtet habe[1]). An diese Ausführungen möchte ich hier anknüpfen, um daraus die Möglichkeit einer Schnellfällung der Kieselsäure durch spontane

[1]) Diese Ztschrft. **116**, 421 (1939); **123**, 9 (1942).

Koagulation abzuleiten. Bevor ich jedoch auf die maßgeblichen Vorgänge näher eingehe, soll zuerst einiges aus der theoretischen Erklärung des primären Kieselsäureaufbaues vorangestellt werden.

Nimmt man an, daß die bei 210° aus vier Orthophosphorsäuremolekülen austretenden OH-Ionen an das Siliciumatom angelagert werden — eine Folgerung aus dem gleichzeitigen Beginn der Kieselsäuresynthese und der thermischen Dissoziation der Orthophosphorsäure —, so daß hierbei ein Molekül Orthokieselsäure entsteht, so wird ohne weiteres klar, daß diese unbeständige Bindung nicht existenzfähig ist. Sie gibt unter Absättigung der Hauptvalenzen des Siliciums 2 Moleküle Wasser zur Stabilisierung der Unterphosphorsäuregruppen ab, die sich mit diesen beladen und zu gleichen Teilen phosphorige Säure und Orthophosphorsäure bilden. Letztere setzt ihrerseits bei 210° einen OH-Rest in Freiheit. Zwei OH-Gruppen treten zu einem Molekül Wasser zusammen, während der restliche Sauerstoff zum Aufbau von Pyrophosphorsäure dient. Das Kondensat der OH-Ionen wird von den Nebenvalenzen des Siliciums aufgenommen, so daß Metakieselsäure entsteht. Demnach sind bei der primären Kieselsäurebildung drei deutlich abgegrenzte Vorgänge aufgezeichnet, wie aus nebenstehender Konstitutionsformel ersichtlich ist.



Das von den Nebenvalenzen des Siliciums gebundene Wasser scheint bei den kolloidchemischen Vorgängen die Hauptrolle zu spielen. Nach seinem Verhalten gegenüber den Ladungen der in Freiheit gesetzten OH-Ionen richtet sich der Dispersitätsgrad der Kieselsäure. So geht beispielsweise bei 210°, also beim Auftreten der Ionenenergie der thermisch dissoziierten Orthophosphorsäure, das Gel in die molekulardisperse Form über. Dieser Zustand ändert sich bei länger anhaltendem Erhitzen auf Temperaturen bis 300° und darüber, und zwar derart, daß die hauptvalenzmäßig abgesättigte Gruppe O = Si = O als Trübung bzw. milchig-weißer Niederschlag je nach der Zeitdauer mehr oder minder stark zur Ausscheidung gelangt, ohne jedoch wie das durch Glühen erhaltene Siliciumdioxyd die Fähigkeit zu verlieren, sich auf Zugabe von Wasser in die Metakieselsäure zurückzubilden.

Was geschieht, wenn die so erzeugte Kieselsäure zusammen mit der Nebenkomponente Pyrophosphorsäure sich überlassen bleibt? Ich habe das zähe glasige Gemisch unter Luftabschluß wochenlang aufbewahrt, ohne die geringste sichtbare Veränderung wahrgenommen zu haben.

Läßt man es an der Luft stehen, so kommt es je nach deren Feuchtigkeitsgrad zu einer teilweisen Koagulation.

Sehr anschaulich kann man diese Tatsache durch folgenden Versuch zeigen (Abb. 7). Man gibt von dem Produkt der Kieselsäuresynthese gleiche Teile in zwei Reagensgläser, wovon man das eine mit konz. Schwefelsäure, das andere mit Wasser überschichtet. Während im ersten Glas die Berührungsfläche beider Schichten unverändert bleibt, bemerkt man im zweiten nach einiger Zeit eine trübe Zone, die sich nach längerer Einwirkung zu einem Kieselgelpfropf entwickelt, der auf dem unteren dickflüssigen Teil aufsitzt und sich beim Neigen des Glases ablöst. Da er meist stark mit Luftblasen durchsetzt ist, kommt es bisweilen vor, daß er im Wasser hochsteigt. Außerdem verläuft hier die Berührungsebene nicht plan wie bei der Schwefelsäure, sondern zeigt am Rand des Glases eine Krümmung nach abwärts.

Dieser Versuch spricht unmißverständlich die Tatsache aus, daß zur Koagulation der primären Kieselsäure nicht die Zugabe eines Elektrolyten erforderlich ist, sondern Wasser vorhanden sein muß.

Abb. 7.

Verdünnt man das Produkt der Kieselsäuresynthese sehr stark, so verteilen sich die Moleküle gleichmäßig im Dispersionsmittel. Dank der großen Affinität zu Wasser ist das so erhaltene Sol äußerst beständig. Selbst langdauerndes, unter Vermeidung von Wasserverlust (im Kolben mit Rückflußkühler) durchgeführtes Kochen ändert an dem bestehenden Verhältnis nichts. Ich habe den Versuch wiederholt durchgeführt, ohne eine merkliche Erhöhung der Viscosität beobachtet zu haben. Die im späteren Verlauf auftretende Opalescenz rührt nach meinem Dafürhalten davon her, daß Flüssigkeitströpfchen während des Kochens auf die überhitzte Kolbenwand auftreffen, eintrocknen und die Bildung geringer SiO_2-Mengen veranlassen, welche, in die Lösung gespült, jene Trübung hervorrufen.

Nach Mitteilung von F. P. Treadwell[1]) konnte N. Pappadà[2]) feststellen, daß die Koagulation von als Hydrosol vorhandener (aus Alkalisilicat gebildeter) Kieselsäure durch die Kationen der Alkalisalze bewirkt wird. Da aber bei der durch Synthese erzeugten Kieselsäure keine positiven Ionen vorhanden sind, kann nur die von Wolfgang Ostwald[3]) mit „Koagulation durch Lösungsmittelentziehung" bezeichnete Art der Flockung in Frage kommen. Es sei aber damit nicht in Abrede gestellt, daß auch hier elektrische Vorgänge sekundär beteiligt sein können.

[1]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 432 (1923). — [2]) Gazetta chim. Ital. **33**, II, 272 (1903). — [3]) Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 9. u. 10. Aufl., S. 111 (1927).

Die Koagulation durch Lösungsmittelentziehung besteht in der Verdrängung des Dispersionsmittels. Diese erzielt man bei der Kieselsäure durch Eindampfen der Lösung bis zur restlosen Beseitigung des Wassers. Die Vorgänge, die sich dabei abspielen, sind am besten aus den angefügten schematischen Abbildungen ersichtlich. Im ersten Bild (Abb. 8) ist die Kieselsäure molekulardispers in einem indifferenten Medium (Pyrophos-

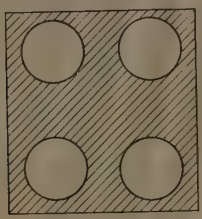


Abb. 8.
Molekulardisperse Kieselsäure in einem indifferenten Medium ($H_4P_2O_7$).

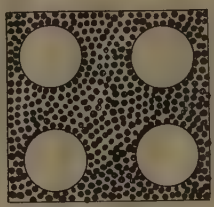


Abb. 9.
Solvatisierte Kieselsäure, von Wassermolekülen umgeben.

phorsäure) dargestellt. Verdünnt man mit reichlich Wasser, so kommt es zur Solvatation der Moleküle. Sie sind im Dispersionsmittel gleichmäßig verteilt, ohne daß es zu einer gegenseitigen Störung oder Annäherung kommt (Abb. 9). Wird das Wasser zum Teil entfernt, so rücken natürlich die Kieselsäuremoleküle dichter zusammen. Es kommt zur

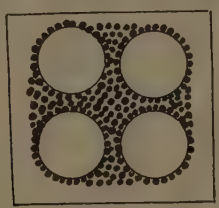


Abb. 10.
Durch Entziehung von Wasser polymerisierte Kieselsäure.

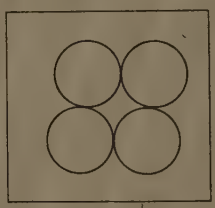


Abb. 11.
In der Einflußsphäre der Kohäsion befindliche Kieselsäuremoleküle.

Polymerisation (Abb. 10). Bei restlosem Entzug des Wassers (optimale Temperatur: 155°) kommen die Kieselsäuremoleküle in den Wirkungsbereich der Kohäsion und gehen als Gel in die feste Form über (Abb. 11).

Außer dieser sukzessiven Fällungsart gelingt es durch chemische Umsetzung, den Kieselsäuremolekülen das Wasser rapid zu entziehen und dadurch in kürzester Zeit die Koagulation herbeizuführen.

E. Salzer und F. Theissig[1]) schlagen für diesen Zweck Perchlorsäure vor, die für die Siliciumbestimmung in Stahl und Eisen schon seit längerem zur Anwendung gelangt. Die feinkörnige Beschaffenheit des so

[1]) Chem. Ztg. **64**, 468 (1940).

erzielten Niederschlages macht sich jedoch bei der Filtration ungünstig bemerkbar, besonders wenn es sich wie bei Silumin um verhältnismäßig große Mengen handelt.

Die Bedingungen liegen indes bei der Kieselsäuresynthese so günstig, daß es gar keiner zusätzlichen Komponente zur Wasserbindung bedarf. Man könnte hier fast, um einen sinnfälligen Vergleich anzuführen, von einer Symbiose anorganischer Naturkräfte sprechen, denn während sich die Kieselsäure, deren charakteristische Eigenart die große Aufnahmefähigkeit für Feuchtigkeit ist, mit Wasser belädt, nimmt es ihr die Pyrophosphorsäure ab, um damit die Orthosäure aufzubauen.

Mit dieser Erkenntnis sind wir in die Lage versetzt, die Kieselsäure spontan von der molekularen in die grobdisperse Form überzuführen. Es ist nur die Wassermenge herauszufinden, die notwendig ist, um die Kieselsäure vollständig zu solvatisieren, ohne durch einen Überschuß der Pyrophosphorsäure die Gelegenheit zu geben, für ihre Zwecke Wasser auf bequemere Weise zu erhalten, als dies durch Dehydratation der solvatisierten Kieselsäuremoleküle möglich ist. Die hierzu erforderliche Menge läßt sich nicht stöchiometrisch errechnen, weil kolloidchemische Vorgänge aus dem Rahmen der üblichen Gesetzmäßigkeit fallen. An Hand zahlreicher Versuche konnte ich feststellen, daß für 0,36 *g* Kieselsäure (= 0,13 *g* Si), entsprechend dem Siliciumgehalt von 1 *g* Silumin, das in 40 *ccm* eines Gemisches[1]) von Salpetersäure-Schwefelsäure-Phosphorsäure [= 20 *ccm* H_3PO_4 (D 1,7)] gelöst wurde, 23—25 *ccm* Wasser erforderlich sind, um die Bedingungen für eine spontane Koagulation zu erfüllen.

Der Analysengang ist folgender: Man löst 1 *g* Siluminspäne in der oben erwähnten Menge des Säuregemisches[1]), dampft Wasser und Salpetersäure ab und führt das Silicium bei 210—250° in Kieselsäure über. Nach beendigter Reaktion läßt man auf etwa 100° erkalten. Ganz auf Zimmertemperatur herabzugehen ist nicht empfehlenswert, da sich die zähe Masse in der Kälte schlecht löst, während dies bei der oben angegebenen Temperatur sehr rasch geschieht. Dabei ist das Wasser vorsichtig zuzugeben, damit es durch die starke Erwärmung nicht zum Spritzen kommt. Durch Umschwenken des Becherglases wird der Lösungsvorgang wesentlich begünstigt. Nach Verlauf von 1—2 Min. sieht man die erst klare Lösung plötzlich gerinnen. Beim Schütteln bleibt an der Wand des Gefäßes glasiges Kieselsäuregel haften. War das Produkt der Siliciumumsetzung ganz erkaltet, so dauert es verhältnismäßig lang, bis es sich in dem zugefügten Minimum an Wasser (23—25 *ccm*) gelöst hat. Meist beginnt dann schon die Koagulation, bevor die Substanz gelöst ist. In diesem Fall erwärmt man den mit einem Deckglas versehenen Becher gelinde. Ein Kochen ist im Hinblick auf vorzeitige Wasserverluste zu

[1]) Vgl. H. Fuchshuber, diese Ztschrft. **116**, 421 (1939).

vermeiden. Sind beim Umschwenken am Boden des Becherglases keine Schlieren mehr zu sehen, so kocht man kurz auf, versetzt mit konz. Salzsäure, bis sich die Lösung durch das vorhandene Eisen gelb färbt ($Fe^{\cdot\cdot}$ geht hierbei in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ über), und kocht dann weitere 10—15 Min., damit die letzten Reste Wasser entfernt werden. Wenn die gelbe Farbe verblaßt ist, ist der optimale Entwässerungspunkt (155°) erreicht. Das Volumen beträgt dann etwa 20—30 *ccm*. Nun verdünnt man mit etwa 300 *ccm* Wasser und kocht auf, um das sagoähnliche Gel in einen flockigen Niederschlag zu verwandeln, der sich nach kurzem Absitzen schnell und mühelos auf einem Schwarzbandfilter sammeln und auswaschen läßt[1]). Die Abscheidung ist quantitativ, das Filtrat schon beim erstenmal frei von Kieselsäure. Die dem Niederschlag anhaftenden kleinen Verunreinigungen können bei Betriebsanalysen vernachlässigt werden. Bei genauen Bestimmungen ist der Glührückstand auf die übliche Weise mit etwas verdünnter Schwefelsäure und Flußsäure abzurauchen, um gegebenenfalls geringe Mengen nicht umgesetzten Siliciums zu erfassen und bei der Ausrechnung zu berücksichtigen.

Auf diese ebenso interessante wie einfache Art der Kieselsäurefällung ist es möglich, bei großer Genauigkeit die Siliciumbestimmung auf einen Bruchteil ihrer früheren Zeitdauer zu verkürzen.

Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen[2]).

II. As_2S_3, Bi_2S_3, HgS.

Von

J. Krustinsons.

[Eingegangen am 10. August 1942.]

ArsenIII-sulfid.

Bekanntlich sind als Trocknungstemperatur für As_2S_3 in der Literatur 105° C angegeben. Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, wurde 1,2161 *g* chemisch reines, wasserfreies ArsenIII-sulfid an der Luft bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und durch Wägung die Änderung des Gewichtes festgestellt. In den ersten 24 Stdn. der Erhitzung bei 120—130° wurde eine Gewichtszunahme von 0,0006 *g* beobachtet, was durch Oxydation des ArsenIII-sulfids und Bildung von As_2O_3 erklärt werden kann.

In weiteren 24 Stdn. Erhitzung bei höherer Temperatur, und zwar bei etwa 150°, betrug die Erhöhung des Gewichtes insgesamt 0,0026 *g*. Hier

[1]) Vgl. H. Fuchshuber, diese Ztschrft. **116**, 421 (1939). — [2]) Diese Ztschrft. **117**, 330 (1939).

machte sich auch eine geringe Sublimation bemerkbar, doch könnte der dadurch entstehende Gewichtsverlust durch Bildung von As_2O_3 kompensiert werden. Bei längerer Erhitzung (48 Stdn.) bei etwa 160° nimmt das Gewicht um etwa 0,0005 *g* zu, und bei 200° findet eine reichliche Sublimation statt. Da die Sublimationsprodukte hauptsächlich im Heizröhrchen bleiben, enthält die zurückgebliebene dunkelgraue Masse As_2O_3 und S. Bei der Erhitzung der beiden ersten Präparate (As_2S_3 und Bi_2S_3) sind die Wägungen nach je 6 Stdn. ausgeführt worden. Aus den so erhaltenen Werten kann man ersehen, daß die Gewichtsänderungen annähernd der Zeit proportional sind. Diese Resultate sind in Tabelle I dargestellt.

Tabelle I.

Gewichtsänderung von As_2S_3 bei 3stündiger Erhitzung bei verschiedenen Temperaturen. Einwage 1,2161 *g*.

Temperatur °C	Gewichtszunahme *mg*	Gewichtszunahme %
120	—	—
130	0,08	0,006
150	0,09	0,007
160	0,06	0,005

Aus diesen Versuchen kann man schließen, daß für analytische Zwecke der As_2S_3-Niederschlag auf etwa 120° C erhitzt werden kann, da ja das Trocknen meistens nicht länger als 2 Stdn. dauert.

Wismutsulfid.

Bei der quantitativen Bestimmung des Wismuts als Bi_2S_3 wird bekanntlich der Niederschlag nach den Vorschriften dieser Methode bei 100° C getrocknet. Es wurden nun Untersuchungen mit chemisch reinem Wismutsulfid unternommen, um die obere Grenze der beim Trocknen zulässigen Temperatur festzustellen. Die Erhitzung bei verschiedenen Temperaturen dauerte je etwa 24 Stdn., die Gewichtsänderung dagegen wurde auf 3 Stdn. umgerechnet. Die Resultate der Beobachtungen sind in Tabelle II (S. 100) zusammengefaßt.

Wie man aus der Tabelle ersieht, kann man etwa 120° C als Trocknungstemperatur von Wismutsulfid bezeichnen, weil zwischen 112 und 122° die Verminderung des Gewichtes durch Sublimation äußerst gering (0,01%) ist. Die größte Gewichtsverminderung in 3 Stdn. entspricht der Temperatur von etwa 130° C. Bei der Erhöhung der Temperatur wird sie allmählich kleiner und kleiner, und bei Temperaturen von etwa 147° ab ist sogar eine Gewichtszunahme beobachtet worden. Die Temperatur von 147° kann als Gleichgewichtstemperatur zwischen Zunahme und Abnahme des Gewichts angesehen werden. Bei weiteren Temperatur-

erhöhungen beginnt die Oxydation des Wismutsulfids. Bei 300—350° bleibt das Gewicht während 20stündiger Erhitzung konstant. Das entstandene Präparat (Bi_2O_3) ist bei gewöhnlicher Temperatur weiß und wird bei der Erhitzung schwach gelb.

Tabelle II.
Gewichtsänderung von Wismutsulfid
bei 3stündiger Erhitzung bei verschiedenen Temperaturen.
Einwage 0,6747 *g*.

Temperatur °C	Gewichtsverlust *mg*	Gewichtszunahme *mg*	Gewichtszunahme %
112	0,066	—	0,01
115	0,066	—	0,01
120	0,067	—	0,01
130	0,26	—	0,04
140	0,07	—	0,01
150	—	0,063	0,009
160	—	0,08	0,01
170	—	0,082	0,013
180	—	0,083	0,015
200	—	0,013	0,002
220	—	0,16	0,026
240	—	0,20	0,035
260	—	0,30	0,05
280	—	0,6	0,1
300	—	—	—
350	—	—	—

Quecksilber II-sulfid.

Nach den Vorschriften der analytischen Chemie soll der HgS-Niederschlag bei 105—110° C getrocknet werden. Die nachstehenden Ergebnisse sind durch mehrere Versuche mit 1 *g* HgS erhalten worden.

Bei 270—280° wird das Präparat rot! Bei etwa 280° dissoziiert HgS schon. Wie aus der Tabelle III (S. 101) zu ersehen ist, ergibt sich bei der ersten Erhitzung bei 109—110° in 18½ Stdn. ein Gewichtsverlust von 0,0004 *g*, doch bleibt das Gewicht später bis 175° C konstant. Zwischen 194° und 204° erfolgt ein sehr langsamer Übergang des schwarzen Quecksilbersulfids in rotes[1]). Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, daß bei der Trocknung des Quecksilber II-sulfids die Temperatur bis etwa 175° steigen darf.

[1]) Näheres darüber siehe: J. Krustinsons, Ztschrft. f. anorg. Chem. **245**, 352 (1941).

Tabelle III.

Gewichtsänderung von HgS bei Erhitzung bei verschiedenen Temperaturen
Einwage 1,0666 *g*.

Temperatur °C	Erwärmungszeit	Gewichtsverlust *g*
109 — 110	18½ Stdn.	0,0004
105 — 108	weitere 23 Stdn.	0
127 — 135	23½ Stdn.	0
138 — 140	23 „	0
157 — 160	22½ „	0
175	23 „	0
182 — 185	22 „	0,0003
197	22 „	0,0006
205	144 „	0,0028
240	22½ „	0,0022
270 — 280	23 „	0,013

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Die konduktometrische Titration der Selenocyanide mit Salzsäure.

Von

Raluca Ripan und C. Drăgulescu.

[Eingegangen am 18. September 1942.]

Für die konduktometrische Titration der Selenocyanide hat Raluca Ripan Fällungsmethoden mit $AgNO_3$[1]) und $Hg[ClO_3]_2$[2]) entwickelt. Die im folgenden beschriebene Methode beruht auf der Tatsache, daß die Selenocyanide durch Säuren zerstört werden.

Die Stärke der Selenocyansäure entspricht ungefähr der Stärke der Schwefelsäure, ihre Stabilität ist jedoch sehr gering; bei gewöhnlicher Temperatur wird sie von starken Säuren, insbesondere von Salzsäure, mit Leichtigkeit zersetzt. Aus einer Selenocyanidlösung fällt sogar eine verdünnte Salzsäure das Selen quantitativ und rasch nach der folgenden Reaktion aus:

$$KSeCN + HCl = Se + HCN + KCl.$$

Somit kann die Titration der Selenocyanide mit Salzsäure als eine einfache Verdrängung der Cyanwasserstoffsäure aus Cyaniden durch Salzsäure aufgefaßt werden.

[1]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **99**, 110 (1934). — [2]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **107**, 111 (1936).

Die zu titrierende Lösung wurde aus KSeCN der Firma Schuchardt hergestellt und nach der potentiometrischen Methode mit $AgNO_3$[1]) titriert. Als Reagens diente eine 0,5 m-Salzsäure.

Die Titrationen wurden mit der üblichen Anordnung von Kohlrausch mit Telephon als Nullinstrument und einem Titrationsgefäß nach Kolthoff ausgeführt.

Um den Gang der Titration darzustellen, ist ein Beispiel in Tabelle I wiedergegeben. Die erste Spalte enthält das Volumen V des zugesetzten Reagenses, die zweite den bekannten Widerstand R der Wheatstoneschen Brücke, die dritte die von der Brücke abgelesenen a-Werte und die vierte die Leitfähigkeit $\varkappa$ der Lösung.

Tabelle I.

6 *ccm* 0,2322 m-KSeCN-Lösung + 44 *ccm* Wasser wurden mit 0,97373 m-Salzsäure bei 25° C titriert.

V *ccm* Reagens	R	a	$\varkappa$
0	50	431	0,02640
0,2	„	425	0,02706
0,4	„	422	0,02739
0,6	„	415,5	0,02814
0,8	„	409	0,02890
1,0	„	400,9	0,02994
1,2	30	517	0,03114
1,4	„	493	0,03428
1,6	„	453	0,04025
1,8	„	406	0,04877
2,0	„	362	0,05875
2,2	10	594	0,06835
2,4	„	560	0,07857
2,6	„	529,5	0,08886

Äquivalenz: Gefunden 1,43 *ccm*, berechnet 1,431 *ccm*.

Die Titration ist in Abb. 12 (S. 103) graphisch dargestellt (Kurve I), in der auf der Abscisse die Volumina an zugesetztem Reagens und auf der Ordinate die bestimmten Leitfähigkeiten aufgetragen sind. Kurve II stellt eine analoge Titration bei einer Verdünnung von 0,01 m dar.

Wie daraus ersichtlich, zeigen die Titrationen das normale Bild der Verdrängung einer schwachen Säure aus ihrem Salz durch eine starke Säure. Die Bestimmung gewährleistet eine zufriedenstellende Genauigkeit bis zu Konzentrationen von 0,01 m.

[1]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. 94, 331 (1933).

Es sei bemerkt, daß nach jedesmaligem Zusatz an Reagens so lange gewartet werden muß, bis die Leitfähigkeit der Lösung ihren konstanten Wert erreicht hat, was bei normaler Temperatur nach einigen Minuten eintritt.

Mit Schwefelsäure erfolgt die Zersetzung der Selenocyansäure bedeutend langsamer und unvollständiger. Falls die Titrationen bei niedrigen Temperaturen (0 bis + 4° C) ausgeführt werden, kann sogar die Zersetzung der Selenocyansäure in bedeutendem Maße verhindert werden. Abb. 13 (Kurve I) stellt eine solche Titration bei der Konzentration von 0,01 m dar. Der kleine Unterschied der Neigung der Kurve vor und nach Erreichung der Äquivalenz deutet darauf hin, daß die Selenocyanwasserstoffsäure ungefähr die Stärke der Schwefelsäure aufweist.

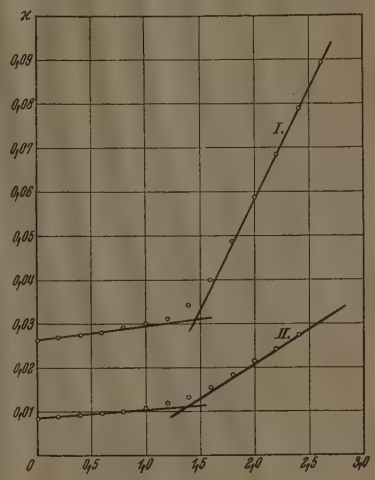


Abb. 12.

Ein Alkoholzusatz verhindert in noch größerem Maße die Zersetzung

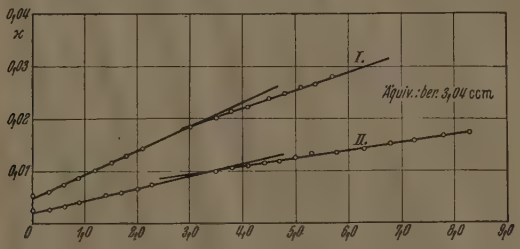


Abb. 13.

der Selenocyansäure (Kurve II: 0,01 m-Lösung mit einem 25%igen Alkoholgehalt).

Timisoara (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität von Cluj.

Die potentiometrische Bestimmung der Selenate.

Von

Raluca Ripan und C. Drăgulescu.

[Eingegangen am 18. September 1942.]

Die Selensäure ist eine Verbindung, die auch in verdünnter Lösung ausgesprochen oxydativen Charakter besitzt. Zahlreiche Stoffe, wie Schwefel, Selen[1]), Salzsäure[2]), Jodwasserstoffsäure[3]), Kaliumbromid in saurer Lösung[4]) usw. reduzieren sie. Ausgehend von ihrer Reduktion durch konz. Salzsäure haben F. A. Gooch und W. G. Reynolds[2]) eine Methode zur jodometrischen Bestimmung von SeO_3 und des Selenat-Ions entwickelt:

$$SeO_4'' + 6\,HCl + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow Se + 3\,Cl_2 + 4\,H_2O.$$

Das entstandene Chlor wird in KJ-Lösung destilliert und das freigemachte Jod mit Thiosulfat titriert.

Mit HBr findet eine mildere Reduktion von Selensäure bis zur selenigen Säure statt:

$$H_2SeO_4 + 2\,HBr \longrightarrow H_2SeO_3 + Br_2 + H_2O.$$

Die Titration wird durch Einleiten des Broms in eine KJ-Lösung und Bestimmung des freigemachten Jods mit Thiosulfat ausgeführt.

Die Reduktion mit HJ ist von Gooch und Reynolds zur Titration von SeO_3 vorgeschlagen worden, wobei das Jod in eine $Na_2S_2O_3$-Lösung von bekanntem Titer destilliert wird.

Der Jodwasserstoff reduziert das Selenat zu Se; diese Tatsache steht im Einklang mit den Bestimmungen von H. F. Schott, E. H. Swift und D. M. Yost[5]), die für die Reaktion

$$Se + 2\,J_2 + 3\,H_2O \rightleftarrows H_2SeO_3 + 4\,H^{\cdot} + 4\,J'$$

die Gleichgewichtskonstante $K = 1{,}46 \times 10^{-14}$ fanden.

Bei der Reduktion von Selenaten und Seleniten mit konz. Salzsäure können Verluste an Selen infolge Bildung von flüchtigem Selentetrachlorid ($SeCl_4$) eintreten[6]):

$$H_2SeO_4 + 6\,HCl = SeCl_4 + Cl_2 + 4\,H_2O$$
$$SeO_2 + 4\,HCl = SeCl_4 + 2\,H_2O.$$

---

[1]) E. B. Benger, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 2171 (1917). — [2]) F. A. Gooch und W. G. Reynolds, Ztschrft. f. anorg. Chem. **10**, 253 (1895); Americ. Journ. Sci. [3] **50**, 254 (1895): vgl. auch diese Ztschrft. **57**, 279 (1918). O. Pettersson, diese Ztschrft. **12**, 287 (1873). — [3]) F. A. Gooch und W. G. Reynolds, a. a. O.; L. Moser und W. Prinz, diese Ztschrft. **57**, 277 (1918). — [4]) F. A. Gooch und W. L. Scoville, Americ. Journ. Sci. [3] **50**, 402 (1895); Ztschrft. f. anorg. Chem. **10**, 256 (1895). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 721 (1928). — [6]) Julius Meyer, diese Ztschrft. **53**, 145 (1914).

Durch Titration mit HJ kann dieser Übelstand beseitigt werden, da sich eine analoge Verbindung mit Jod nicht bildet.

Potentiometrische Methoden zur Bestimmung des Selenat-Ions wurden von O. Tomiček[1]) ausgearbeitet unter Verwendung einer Titration mit $TiCl_3$ und von G. B. King[2]) durch Fällung mit Pb $(NO_3)_2$.

Im folgenden benutzten wir zur potentiometrischen Titration des Selenat-Ions die Reduktion mit KJ in saurer Lösung.

Zur Durchführung der Bestimmungen verwendeten wir eine Lösung von Natriumselenat, deren Konzentration durch direkte Wägung bestimmt und mittels konduktometrischer Titration mit $Pb(NO_3)_2$[3]) kontrolliert wurde.

Die Titrationen wurden in der Hitze (bei etwa 90° C) in einer Kompensationsvorrichtung[4]) mit einer gesättigten Kalomelelektrode als Bezugs- und einem Platindraht als Indikatorelektrode ausgeführt.

Als Reagens dient eine 0,5 n- oder eine noch verdünntere KJ-Lösung, die durch Abwägen von Kaliumjodid pro anal. hergestellt wurde.

Es findet folgende Reaktion statt:

$$H_2SeO_4 + 6\,HJ = Se + 3\,J_2 + 4\,H_2O.$$

Nach Zusatz der ersten Tropfen des Reagenses wird der Platindraht ein Potential annehmen, das dem Verhältnis $\frac{J_2}{J'}$ der Lösung entspricht.

Dadurch, daß das Reaktionsgleichgewicht stark nach rechts verschoben ist, wird es im Laufe der Titration bis zur Nähe der Äquivalenz einen hohen Wert beibehalten. Gleichzeitig werden für jede Etappe der Titration vor Erreichung der Äquivalenz die Potentiale mit der Zeit ansteigen, weil die Konzentration des Jodids (J') in dem Maße fällt, in dem das Jod aus der Lösung verschwindet. Bei Erreichung der Äquivalenz wird der Jodidüberschuß ein plötzliches Abnehmen des Potentials des Platindrahtes verursachen, um von nun an für jede Etappe der Titration mit der Zeit zu fallen, da die Konzentration des Jods (J_2) infolge von dessen Verdampfung ständig abnimmt.

Die Verflüchtigung des Jods begünstigt man durch einen CO_2-Strom, der auch gleichzeitig die benötigte inerte Atmosphäre zwecks Vermeidung der oxydierenden Wirkung der Luft auf den Jodwasserstoff schafft.

Die Eigenart der Reaktion bedingt es, daß die Titrationsdauer von der Konzentration der teilnehmenden Stoffe, insbesondere des Jod-Ions und des Jods abhängt. Die Bedeutung der raschen Austreibung des Jods (Temperatur und CO_2-Strom) ist leicht erkennbar.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. de France [4] **41**, 1389 (1927); vgl. diese Ztschrft. **77**, 364 (1929). — [2]) Journ. of physic. Chem. **41**, 803 (1937). — [3]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **102**, 28 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **19**, 249 (1899); Elektrotechn. Ztschrft. **20**, 643 (1899).

Tabelle I.

5 *ccm* 0,10125 m-Na_2SeO_4-Lösung + 25 *ccm* Wasser + 10 *ccm* konz. Salzsäure.
Temperatur: 90° C.

0	*ccm* Reagens	660 mV.	5,9	*ccm* Reagens	490; 492 mV.	
4	,, ,,	533; 508	6,0	,, ,,	485; 488	780
5	,, ,,	500; 504	6,1	,, ,,	431; 410	
5,5	,, ,,	500; 502	6,2	,, ,,	375; 365	
5,7	,, ,,	498; 499	6,3	,, ,,	350; 347	(s. Abb. 14, Kurve I)

Äquivalenz: Gefunden 6,05 *ccm*, berechnet 6,075.

Tabelle II.

5 *ccm* 0,10125 m-Na_2SeO_4-Lösung + 50 *ccm* Wasser + 20 *ccm* konz. Salzsäure.
Temperatur: 90° C.

0	*ccm* Reagens	622 mV.	6,0	*ccm* Reagens	477; 478 mV.	
4	,, ,,	500 ,,	6,05	,, ,,	470; 470	1400
5,5	,, ,,	485; 493	6,10	,, ,,	446; 400	
5,7	,, ,,	490; 492	6,15	,, ,,	373; 354	
5,9	,, ,,	485; 487	6,20	,, ,,	340; 337	
5,95	,, ,,	480; 481				

Äquivalenz: Gefunden 6,075 *ccm*, berechnet 6,075 *ccm*.

Tabelle III.

5 *ccm* 0,10125 m-Na_2SeO_4-Lösung + 100 *ccm* Wasser + 40 *ccm* konz. Salzsäure.
Temperatur: 90—92° C.

0	*ccm* Reagens	690 mV.	5,95	*ccm* Reagens	483; 483 mV.	
4	,, ,,	437; 495	6,00	,, ,,	480; 480	
5	,, ,,	485; 491	6,05	,, ,,	478; 478	1200
5,5	,, ,,	484; 490	6,10	,, ,,	469; 418	
5,7	,, ,,	478; 490	6,15	,, ,,	409; 387	
5,9	,, ,,	484; 485	6,50	,, ,,	325; 322	

Äquivalenz: Gefunden 6,075 *ccm*, berechnet 6,075 *ccm*.

Tabelle IV.

5 *ccm* 0,10125 m-Na_2SeO_4-Lösung + 100 *ccm* Wasser + 20 *ccm* konz. Salzsäure.
Temperatur: 90° C.

0	*ccm* Reagens	550 mV.	6,00	*ccm* Reagens	448; 448 mV.	
4	,, ,,	400; 465	6,05	,, ,,	442; 442	840
5,5	,, ,,	440; 460	6,10	,, ,,	433; 400	
5,7	,, ,,	456; 460	6,15	,, ,,	390; 380	
5,9	,, ,,	453; 455	6,20	,, ,,	369	
5,95	,, ,,	450; 452	6,50	,, ,,	337	(s. Abb. 14, Kurve II),

Äquivalenz: Gefunden 6,075 *ccm*, berechnet 6,075 *ccm*.

Ferner ist zu bemerken, daß wir die Erhöhung der Konzentration der Säure über eine gewisse Grenze, bei der das Selenat von der konz. Salzsäure selbst reduziert würde, vermeiden müssen. Im Laufe unserer Versuche haben wir feststellen können, daß diese Erscheinung schon bei einer Anfangskonzentration von 30% konz. Salzsäure sich fühlbar macht und einen Titrationsfehler von 2,5% verursacht. Wir empfehlen daher, mit Anfangskonzentrationen von 15—25% konz. Salzsäure zu arbeiten.

Unabhängig von der Konzentration der Salzsäure müssen die Titrationen in der Hitze bei 90° C (mindestens über 80° C) ausgeführt werden, da die Reaktion sonst so langsam verlaufen würde, daß sie für die quantitative Bestimmung unbrauchbar wäre.

Nach jedesmaligem Zusatz von Reagens müssen wir mindestens 2 Min. warten, unter Umständen auch länger, um den Sinn der Potentialänderung beobachten zu können. Sobald die Potentiale mit der Zeit nicht ansteigen sondern fallen, ist der Äquivalenzpunkt erreicht.

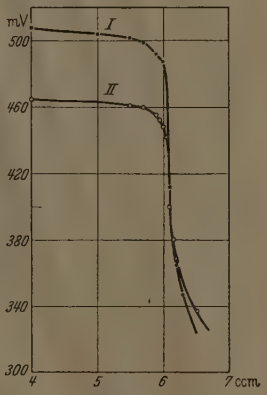


Abb. 14.

Die Selenate können mit Hilfe dieser Methode auch in sehr verdünnten Lösungen titriert werden, wie z. B. 1/290 *m* (die Titration aus der Tabelle III) und sogar in noch verdünnteren.

Die potentiometrische Titration der Selenate mit KJ wird durch die Anwesenheit fremder Ionen nicht verhindert unter der einzigen Voraussetzung, daß diese weder oxydierend noch reduzierend in saurer Lösung wirken. So kann das Selenat sehr genau in Gegenwart von SO_4'', $Cd^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ usw. titriert werden. Sogar kleine Mengen an $Cu^{\cdot\cdot}$ stören die Titration nicht.

Somit zeichnet sich die oben beschriebene Bestimmung durch ihre Genauigkeit, rasche Ausführungsweise und insbesondere dadurch aus, daß sie die Titration von Selenat neben Sulfat gestattet.

Timisoara (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität von Cluj.

Zur Trennung des Wismuts von Blei als Wismutoxychlorid.

Von

Dipl.-Ing.-Chemiker Imre Sarudi (v. Stetina).

Mitteilung aus der Königlich Ungarischen landwirtschaftlich-chemischen und Paprikaversuchsstation in Szeged (Ungarn).
(Leiter: Direktor István Szanyi.)

[Eingegangen am 25. September 1942.]

Mit der vorliegenden Arbeit teile ich einige Angaben über die Trennung des Wismuts von Blei als Wismutoxychlorid mit. Die genannte Methode wird wenig angewendet, obwohl sie mehreren anderen Trennungsmethoden gegenüber den großen Vorteil besitzt, daß die Trennung bei ziemlich weiten Mischungsgrenzen der genannten Metalle in einem Arbeitsgang durchgeführt werden kann.

Zur Bestimmung des Wismuts als Oxychlorid sei folgendes bemerkt: Die Bestimmung gibt nach meiner Erfahrung bei einem Volumen der Ausgangslösung von 150—250 *ccm* bis zu einem Gehalt von 0,1 *g* Wismut genaue Resultate. Beträgt die Wismutmenge aber etwa 0,2 *g*, so fallen die Werte etwas zu niedrig aus; es konnten Minusfehler von 1,5 bis 2,5 *mg* [1]) beobachtet werden. Der Niederschlag enthält wahrscheinlich als Folge der unvollständigen Hydrolyse etwas Trichlorid, das sich bei dem darauffolgenden Trocknen verflüchtigt. Die Fällung war immer vollständig, da das mit Schwefelwasserstoff gesättigte Filtrat sich immer als wismutfrei erwies.

Bei der obenerwähnten Verdünnung lassen sich nach eigener Erfahrung auch 0,2 *g* betragende Wismutmengen recht genau bestimmen, wenn der im Filtertiegel gesammelte Wismutoxychloridniederschlag in Sulfid übergeführt [2]) und als solches gewogen wird. Zu diesem Zweck wird der den ausgewaschenen, aber nicht getrockneten Niederschlag enthaltende Filtertiegel in einen Aluminiumheizblock nach Stock-Staehler gestellt und im Schwefelwasserstoffstrom etwa 1 Stde. lang bei etwa 270° erhitzt. Der im Schwefelwasserstoffstrom erkaltete Niederschlag wird als Bi_2S_3 gewogen. Versuchsanordnung: Kippscher Apparat — wassergefüllte Waschflasche — Calciumchloridrohr-Heizblock. Die Ergebnisse einiger Beleganalysen enthält Tabelle I (S. 109).

Zur Wismutfällung und bei der Trennung wird zweckmäßig eine Ammoniumchloridlösung benutzt, die in 100 *ccm* 0,26 *g* des Salzes enthält. 10 *ccm* einer solchen Lösung fällen 0,1 *g* Wismut. Die Trennungen

[1]) Als Wismut berechnet. — [2]) Die Überführung von Wismutoxychlorid in Trisulfid unter den obenerwähnten Versuchsbedingungen stammt von L. Moser und E. Neusser, Chem. Ztg. **47**, 541 (1923); vgl. diese Ztschrft. **63**, 306 (1923).

wurden bei folgenden Mischungsverhältnissen der beiden Metalle ausgeführt: 1:1, 2:1, 1:2, 1:10 und 10:1.

Tabelle I.

Das Wismut wurde als BiOCl gefällt und als Bi_2S_3 ausgewogen.

Eingewogen Bi *g*	Gefunden Bi *g*	Differenz *mg*
0,1998	0,2007	+ 0,9
0,1998	0,1994	— 0,4
0,1998	0,2005	+ 0,7
0,1998	0,2005	+ 0,7

Tabelle II.

Trennungen des Wismuts vom Blei als Wismutoxychlorid.

Eingewogen Bi *g*	Gefunden Bi *g*	Differenz *mg*	Eingewogen Pb *g*	Gefunden Pb *g*	Differenz *mg*
0,0999	0,0995	— 0,4	0,0996	0,0999	+ 0,3
0,0999	0,0993	— 0,6	0,0996	0,1000	+ 0,4
0,0999	0,1004	+ 0,5	0,0996	0,0990	— 0,6
0,1998	0,2006	+ 0,8	0,0996	0,0994	— 0,2
0,1998	0,2010	+ 1,2	0,0996	0,0992	— 0,4
0,1998	0,2006	+ 0,8	0,0996	0,0991	— 0,5
0,0999	0,0995	— 0,4	0,2000	0,1996	— 0,4
0,0999	0,0995	— 0,5	0,2000	0,1996	— 0,4
0,0999	0,1001	+ 0,2	0,2000	0,2003	+ 0,3
0,0100	0,0097	— 0,3	0,1000	0,0997	— 0,3
0,0100	0,0098	— 0,2	0,1000	0,1000	± 0,0
0,0100	0,0095	— 0,5	0,1000	0,0999	— 0,1
0,0999	0,0997	— 0,2	0,0100	0,0101	+ 0,1
0,0999	0,0995	— 0,4	0,0100	0,0100	± 0,0
0,0999	0,1002	+ 0,3	0,0100	0,0098	— 0,2

Das Volumen der Ausgangslösung[1]) betrug bei den Mischungsverhältnissen 2:1 und 1:2 250 *ccm*, bei 1:1, 1:10 und 10:1 150 *ccm*. Die Fällung geschah in der Weise, daß die oben erwähnte Ammoniumchloridlösung zur schwach siedenden Lösung unter stetem Umrühren tropfenweise gegeben wurde. Die im bedeckten Becherglas noch einige Minuten lang gekochte Lösung klärte sich bald. Die Filtration erfolgte am Tage darauf. Der in einem Schottschen Filtertiegel 1 G 4 gesammelte und mit kaltem Wasser

[1]) Die Lösung enthielt nicht mehr als 5 *ccm* 2 n-Salpetersäure.

gewaschene Niederschlag wurde bei 100° getrocknet und als BiOCl gewogen. Etwa 0,2 *g* Wismut entsprechende Niederschlag-mengen wurden in der schon oben beschriebenen Weise in Bi_2S_3 übergeführt und als solches gewogen. Die Bestimmung des Bleis erfolgte als Bleichromat. Das mit etwas Salpetersäure versetzte Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, der gelöste Rückstand in ein 250 *ccm* fassendes Becherglas übergespült und die Fällung nach Zugabe von etwas Natriumacetat und verdünnter Essigsäure bei Siedehitze mit einer etwa 1%igen Kaliumchromatlösung[1]) ausgeführt. Der nach dem Erkalten filtrierte, in einem Filtertiegel 1 G 4 gesammelte Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und als $PbCrO_4$ gewogen.

Die Resultate der Trennungen sind in der Tabelle II (S. 109) zusammengefaßt.

Zur Filtration des Mangan- und Zinksulfids.

Von

Dipl.-Ing.-Chemiker **Imre Sarudi (v. Stetina).**

Mitteilung aus der Königlich Ungarischen landwirtschaftlich-chemischen und Paprikaversuchsstation in Szeged (Ungarn).
(Leiter: Direktor István Szanyi.)

[Eingegangen am 25. September 1942.]

Die Filtration des aus ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung gefällten Zinksulfids sowie die des Mangansulfids gehören zu den unangenehmsten analytischen Operationen, weil die genannten Niederschläge sehr leicht durch das Filter gehen. Bei der Filtration durch Membranfilter läßt sich allerdings ein klares Filtrat erhalten. Es gibt aber auch Hilfsmittel, die die Anwendung von Membranfiltern entbehrlich machen. So läßt sich Zinksulfid nach K. Bornemann[2]) gut filtrieren, wenn der stark essigsauren Lösung vor der Fällung SO_2-Wasser zugesetzt wird, wodurch ein gut filtrierbarer Komplex aus kolloidem Schwefel und Zinksulfid entsteht. Nachteile des Verfahrens sind das durch kolloiden Schwefel stark getrübte Filtrat sowie dessen hoher Essigsäuregehalt, der bei einer etwa nötigen Weiterverarbeitung des Filtrats lästig ist. Viel besser ist der zuerst von E. Murmann[3]) und O. Herting[4]) empfohlene und von H. und W. Biltz[5]) verbesserte Kunstgriff, nach Ausfällung der Sulfide Quecksilberchlorid der Lösung in einem Guß zuzusetzen, wobei das entstandene Quecksilbersulfid die genannten Sulfide mitreißt. Das Filtrat ist immer klar, die Filtration dauert aber ein wenig zu lang.

---

[1]) 10 *ccm* dieser Lösung fällen 0,1 *g* Blei. — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **82**, 216 (1913); vgl. diese Ztschrft. **53**, 510 (1914). — [3]) Monatsh. f. Chem. **19**, 404 (1898); vgl. diese Ztschrft. **41**, 570 (1902). — [4]) Chem. Ztg. **27**, 986 (1903). — [5]) Ausführung quantitativer Analysen, S. 82 (1930).

Im folgenden sei meine Methode beschrieben, wobei das zu benutzende Papierfilter wie folgt vorzubereiten ist: 20 *ccm* einer 10%igen Natriumthiosulfatlösung werden in einem 100 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit 4—5 Tropfen einer gesättigten $HgCl_2$-Lösung versetzt und einige Minuten lang lebhaft gekocht, wobei HgS ausfällt. Man säuert sodann die Lösung mit 10—15 *ccm* 2 n-Salzsäure an, wobei das Thiosulfat unter starker Schwefelabscheidung zersetzt wird. Nach etwa 10 Min. langem Kochen vermengt sich der Schwefel größtenteils mit dem Quecksilbersulfid und das Gemenge setzt sich zu Boden. Die über dem Bodensatz befindliche Lösung bleibt ein wenig trübe. Das Gemenge wird durch das zu benutzende Filter Schleicher & Schüll Nr. 589[1] filtriert und bildet dort eine für die genannten Sulfide undurchlässige Schicht. Das Filter wird sodann mit heißem Wasser säurefrei gewaschen, wonach die Filtration beginnen kann. Das Filtrat ist klar (bei einem seltenen Ausnahmefall gießt man das trübe Filtrat nochmals auf, wonach es schon klar erhalten wird) und die Filtration geht rascher als bei Anwendung des obenerwähnten Quechsilberchloridzusatzes vonstatten. Beim Auswaschen vermeidet man möglichst ein Aufwirbeln des Niederschlages; das Waschen geschieht durch Aufgießen der Waschflüssigkeit.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler. K. Fresenius.

Eisen und Stahl. Um in Ferromangan vorhandenes Vanadin nach der EisenII-sulfat-Persulfatmethode bestimmen zu können, scheidet N. Motohashi[1]) zuvor die Hauptmenge des Mangans durch Natriumsuperoxyd ab.

Eine potentiometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Vanadin in hochlegierten Stählen, Gußeisen, Ferrolegierungen und Schlacken, die N. Ja. Chlopin und Z. A. Pinskaja[2]) vorschlagen, wird in folgender Weise ausgeführt: Die zu untersuchende Probe wird in Schwefelsäure, die im Verhältnis 1:5 verdünnt ist, mit geeigneten Zusätzen wie Phosphorsäure bei Wolframstählen, Salpetersäure bei Ferrolegierungen, gelöst und der Überschuß an Salpetersäure gegebenenfalls durch Kochen entfernt. Die Lösung wird abgekühlt und, wenn solche noch nicht zugegeben ist, mit etwas Phosphorsäure versetzt. Dann schaltet man sie in die Apparatur für die potentiometrische Titration ein und versetzt langsam mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung. Nach 1 Min. setzt man 1 Tropfen Osmiumsäure als

[1]) Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.[Japan 18, 11 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 918 (1940). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) 6, 1272 (1937); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1342 (1939).

Katalysator zu und gibt so lange Natriumarsenitlösung zu, bis der Zeiger des Instrumentes im Augenblick der Beendigung der Titration des Permanganats eine langsame, aber deutliche Verschiebung nach rechts erfährt. Hierauf wird das Vanadin mit einer Lösung von EisenII-ammoniumsulfat potentiometrisch titriert.

Zur Bestimmung des Arsens in Eisenerzen sedimentären Ursprungs nach der volumetrischen Methode von A. Ledebur[1]) bemerken F. Ja. Anossow, Je. I. Dundur und Je. S. Firssowa[2]), daß eine Zersetzung des Eisenerzes durch Salpetersäure nur dann erforderlich ist, wenn es sulfidhaltig ist. Trotz der Leichtflüchtigkeit des Arsens treten nach der beschriebenen Methode keine Verluste auf.

Schnellmethoden zur Bestimmung des Chroms und Mangans in Stahl auf photometrischem Wege gibt K. Dietrich[3]) an. Zur Bestimmung des Chroms werden 0,5 *g* der Probe in einer Mischung von 5 *ccm* konz. Salpetersäure und 10 *ccm* konz. Salzsäure gelöst. Die Lösung wird etwas eingedampft und mit 15 *ccm* 70%iger Überchlorsäure versetzt, worauf bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt wird. Nachdem das Abrauchen noch 3 Min. fortgesetzt worden ist, wird die konz. Lösung in einen 200 *ccm*-Meßkolben gebracht, mit einer Lösung von 1 *g* Natriumfluorid versetzt und zur Marke aufgefüllt. Die Eichkurve zur Photometrierung dieser Lösung wird mit Normalstählen festgelegt. Die Messungen wurden mit dem Polarisationsphotometer „Leifo" unter Verwendung der Quecksilberdampflampe und des Filters Hg 436 ausgeführt. Das Beersche Gesetz gilt bei diesen Messungen nur bis zu einem Gehalt von 1% Chrom; die Genauigkeit beträgt in diesem Bereich ± 0,032%. Die Gesamtdauer der Analyse beträgt 16 Min. Zur Bestimmung des Mangans löst der Verfasser 0,1 *g* Stahl in einem 100 *ccm*-Meßkolben unter Erwärmen in einer Mischung von 4 Teilen konz. Salpetersäure, 1 Teil konz. Schwefelsäure und 5 Teilen Wasser. Dazu kommen 10 *ccm* einer Mischung von 2 Teilen 70%iger Phosphorsäure und 3 Teilen Wasser; zur Oxydation wird dann noch mit 10 *ccm* einer Lösung, die im Liter 5 *g* Silbernitrat enthält, und 10 *ccm* einer wäßrigen Lösung von 200 *g* Ammoniumpersulfat im Liter gekocht. Der Eichfaktor beträgt bei Anwendung der Quecksilberdampflampe und des Filters 530 2,3256, bei Anwendung der Glühlampe 2,89. Die Bestimmung erfordert zu ihrer Durchführung 10 Min.; ihre Genauigkeit beträgt 0,02%.

R. P. Forsyth und W. F. Barfoot[4]) haben bei Untersuchungen über die Bestimmung von Mangan und Chrom in Stahl unter Anwendung der Persulfat-Arsenit-Methode die Bedingungen ausgearbeitet, unter denen die Methode einwandfreie und leicht reproduzierbare Werte liefert. Hierbei legen sie besonderes Gewicht auf die Wahl eines geeigneten Katalysators für die Reduktion des 7wertigen Mangans durch

[1]) Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 8. Aufl., S. 124 (1908). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 1422 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4287 (1939). — [3]) Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **18**, 811 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4541 (1939). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 625 (1939).

das Arsenit und verwenden als geeignetste Substanz das von K. Gleu[1]) vorgeschlagene Osmiumtetroxyd in 0,01 m-Lösung. Da dieses aber nach Feststellung der Verfasser einen Verbrauch von Arsenit für unzersetztes Persulfat veranlaßt, muß das Persulfat vor der Titration restlos zerstört werden, was durch längeres Kochen geschieht. Wenn man die Konzentration der Reagenzien in der Lösung in den im folgenden angegebenen Höhen einhält, wird das Permanganat durch dieses starke Erhitzen nicht beeinträchtigt. Als notwendig und genügend werden hierfür genannt: Schwefelsäure (D 1,84) 5 *ccm*/100 *ccm*; Phosphorsäure (D 1,75) 2 *ccm*/100 *ccm*; Ammoniumpersulfat 2 *g*/100 *ccm*; Silbernitrat 0,050 *g*/100 *ccm*. In einer solchen Lösung muß man das Sieden zur Zerstörung des Persulfats mindestens 4 Min. unterhalten und kann es bis 8 Min. fortsetzen. Vanadin stört nicht bei dieser Methode, hingegen wird Chrom mittitriert und muß zurückbestimmt werden. Die Ausführung der Analyse gestaltet sich folgendermaßen: 1 *g* der Stahlspäne löst man in einem 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben unter Erwärmen in 50 *ccm* Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch und oxydiert das Eisen durch 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,20). Nach Verjagen der Stickoxyde gibt man 50 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Silbernitratlösung zu. Man erhitzt wieder zum Sieden, gibt 5 *ccm* Ammoniumpersulfatlösung zu und kocht weiter 4—6 Min. lang. Darauf wird die Lösung möglichst schnell auf 25° abgekühlt, mit 3 Tropfen 0,01 m-Osmiumtetroxydlösung und Natriumarsenitlösung in einem Überschuß von etwa 5 *ccm* versetzt. Der Überschuß an Arsenit wird mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung zurücktitriert. Die daraus berechnete Anzahl Kubikzentimeter Arsenitlösung ergibt den Mangan- und Chromgehalt. Um letzteren zu bestimmen, erhitzt man die austitrierte Lösung wieder zum Sieden und gibt 5 *ccm* Persulfatlösung hinzu. Darauf wird die Lösung weitere 8—10 Min. zum Sieden erhitzt und mit 4—5 *ccm* im Verhältnis 1:3 verdünnter Salzsäure versetzt. Nach Verschwinden der Rotfärbung wird die Lösung zunächst noch 5 Min. im Sieden gehalten und dann auf 25° abgekühlt. Nach Zusatz von 3 Tropfen 0,0025 m-Kaliumjodatlösung läßt man Natriumarsenitlösung in geringem Überschuß zufließen und titriert mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung zurück. Der nach Abzug der dem Kaliumpermanganat entsprechenden Menge verbleibende Verbrauch an Natriumarsenit ergibt den Chromgehalt. Die Verfasser bemerken noch, daß für genaue Arbeiten der Verdünnungseffekt und der Farbeinfluß berücksichtigt werden müssen. Der durch diese verursachte Fehler beträgt bei 1% Chrom etwa 0,2—0,3 *ccm* und muß bei beiden Titrationen berücksichtigt werden. Zu seiner Bestimmung erhitzt man die Lösung nach Beendigung der Titrationen 10 Min. lang zum Sieden, kühlt ab und stellt die zur Erreichung einer schwachen Rosafärbung erforderliche Menge Kaliumpermanganatlösung fest. Die oben aufgeführten Lösungen werden folgendermaßen bereitet: Silbernitratlösung: 10 *g* Silbernitrat in 1 *l* destilliertem Wasser. Ammoniumpersulfatlösung: 250 *g* des Salzes werden in Wasser gelöst, die Lösung wird nötigenfalls filtriert und auf

[1]) Diese Ztschrft. **95**, 305 (1933).

500 *ccm* gebracht. Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch: Zu 600 *ccm* Wasser gibt man 100 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) und fügt 30 *ccm* Phosphorsäure (D 1,75) zu. Natriumarsenitlösung, 0,0316 normal: 7,8 *g* ArsenIII-oxyd werden in 500 *ccm* Wasser, das 50 *ccm* konz. Natronlauge (450 *g*/*l*) enthält, gelöst. Wenn sich die arsenige Säure vollständig gelöst hat, wird mit destilliertem Wasser auf 5 *l* aufgefüllt. Diese Lösung wird gegen Natriumoxalat über Kaliumpermanganat eingestellt.

Zur Bestimmung von Tantal und Niob in Ferrotantal, Ferroniob und Ferrotantalniob gibt H. Wirtz[1]) eine Methode an, die bei Versuchsanalysen an synthetischen Proben und Ferrolegierungen Übereinstimmung mit den eingewogenen Mengen ergab. Die Ausführung der Analyse zerfällt in zwei Hauptteile, nämlich die Bestimmung der Summe der Oxyde und die Trennung von Tantal und Niob. Die Bestimmung der Summe der Oxyde wieder gliedert sich in Aufschluß, Fällung und Reinigung der Oxyde und Gewinnung der bei der Reinigung in Lösung gegangenen Reste von Tantal und Niob. Der Aufschluß selbst kann auf drei Arten erfolgen; nämlich einmal durch Lösen von 1—2 *g* der Legierung, wobei man bei höheren Gehalten als 30% an Niob und Tantal 1 *g* verwendet, in Salpetersäure unter Flußsäurezusatz, was in einer mit Platindeckel bedeckten Platinschale geschehen muß. Die erhaltene Lösung wird mit 10 *ccm* im Verhältnis 1:2 verdünnter Schwefelsäure abgeraucht, der Abdampfrückstand mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen, bis die Schmelze hellrot geworden ist, und diese dann in 200—300 *ccm* Wasser gelöst. Oder man schmelzt die Legierung ohne vorheriges Lösen in einem Platin- oder Porzellangefäß mit Kaliumhydrogensulfat und löst die Schmelze in Wasser. In beiden Fällen wird die Lösung mit Wasser auf 800 *ccm* verdünnt, mit 50 *ccm* einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure versetzt und ½ Stde. lang gekocht. Dadurch werden Tantal und Niob vollständig abgeschieden. Nach dem Absetzen wird durch ein doppeltes Weißbandfilter von 15 *cm* filtriert und mit schweflige Säure enthaltendem Wasser dekantiert und ausgewaschen. Auf dem Filter befinden sich sämtliches Tantal und Niob, das Zinn fast quantitativ, sowie der größte Teil des Titans und geringe Menge Eisen. Außerdem enthält der Niederschlag dann, wenn der Aufschluß nur durch Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat erfolgt ist, den größten Teil der Kieselsäure. Diese wird vor der weiteren Reinigung des Niederschlages in bekannter Weise durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure entfernt und der Fluorierungsrückstand wieder durch Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen. Eine dritte Möglichkeit des Aufschlusses der Ferrolegierung besteht darin, daß man die Substanz in einem Nickeltiegel mit einem Gemisch von 3 Teilen Natriumsuperoxyd und 1 Teil Natriumkaliumcarbonat schmelzt und die Lösung der Schmelze mit Salzsäure ansäuert. Nach dem Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd wird die Lösung erwärmt, bis sie eine hellgrüne Farbe angenommen hat. Hierbei kann sich schon ein Teil der Niob- und Tantalsäure abscheiden. Das Wasserstoff-

[1]) Metall und Erz **36**, 551 (1939); bearbeitet von K. Brüning, K. Meier und H. Wirtz.

superoxyd wird durch Kochen verjagt und die Lösung nach dem Abkühlen mit Natriumcarbonat neutralisiert, bis Kongorotpapier die Mischfarbe zwischen Blau und Rot angenommen hat. Dann wird wie bei den sauren Aufschlußmethoden mit Wasser auf 800 *ccm* verdünnt und mit schwefliger Säure unter Kochen gefällt. Auch bei diesem Aufschluß muß die mitausgefallene Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure entfernt werden.

Die Reinigung der durch die Fällung mit schwefliger Säure erhaltenen Oxyde geschieht durch Behandeln mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Hierzu wird der Niederschlag mit heißem Wasser sorgfältig in ein 800 *ccm*-Becherglas gespritzt. (Das Filter wird aufbewahrt: Filter 1.) Man behandelt ihn darin mit 100 *ccm* im Verhältnis 1:1 verdünnter Salzsäure und 25 *ccm* Perhydrol bei mäßiger Wärme so lange, bis alles klar gelöst ist, und verdünnt dann auf genau 500 *ccm*. Nach anschließendem, 20 Min. langem Kochen und kurzem Absetzenlassen filtriert man durch ein doppeltes 15 *cm*-Weißbandfilter und wäscht zwei- bis dreimal mit heißem Wasser aus. Im Filtrat befinden sich nur geringe Mengen von Tantal und Niob neben dem größten Anteil des Zinns, Eisens und Titans. Der Niederschlag wird sorgfältig vom Filter in das 800 *ccm*-Becherglas zurückgespritzt und das Lösen und Fällen in genau der gleichen Weise wie angegeben wiederholt; daß sich bei dieser zweiten Behandlung die Niob- und die Tantalsäure meist nicht vollständig wieder lösen, ist ohne Bedeutung. Das ausgespritzte Filter wird aufbewahrt (Filter 2).

Zur Gewinnung der bei der Reinigung in Lösung gegangenen geringen Mengen Niob und Tantal werden die vereinigten Filtrate auf etwa 500 *ccm* eingedampft und in der Kälte mit so viel Ammoniak versetzt, daß die Lösung noch 30—40 *ccm* freie Salzsäure enthält, wozu etwa 60 *ccm* erforderlich sind. Die auf 90° erwärmte Lösung wird 12 Stdn. stehen gelassen, wobei sich ein Rest reiner Niob- und Tantalsäure abscheiden kann. Der Niederschlag wird durch ein Doppelfilter filtriert und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das zwölfstündige Stehen der Lösung kann durch 10 Min. langes Siedenlassen ersetzt werden. Das Filtrat dieser Nachfällung wird auf 40—50° erhitzt und bis zur Sättigung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Ein hierbei entstandener Niederschlag von Zinnsulfid kann etwas Tantal und Niob enthalten; er wird abfiltriert, mit ammoniumnitrathaltigem Wasser ausgewaschen und auf dem Filter mit Ammoniumsulfid behandelt. Tantal und Niob bleiben hierbei auf dem Filter, das später mit verarbeitet wird (Filter 3). Im Filtrat von der Schwefelwasserstoff-Fällung befinden sich die letzten Reste von Tantal und Niob. Zu ihrer Gewinnung verjagt man den Schwefelwasserstoff durch Kochen und fällt die beiden Elemente zusammen mit Titan durch Ammoniak. Man erhitzt zum Sieden, filtriert und verascht den Niederschlag zusammen mit den Filtern 1, 2 und 3. Die Oxyde schließt man durch Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat auf und löst die Schmelze in einem 600 *ccm*-Becherglas in 30 *ccm* Salzsäure. Man verdünnt die Lösung mit Wasser auf etwa 300 *ccm*, neutralisiert mit Ammoniak, gibt nochmals 30 *ccm* Salzsäure zu und bringt auf 500 *ccm*. Durch 20 Min

langes Kochen werden die letzten Reste Tantal und Niob abgeschieden, während das Titan in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Dieser Niederschlag wird zusammen mit der Hauptfällung und der ersten Nachfällung im Porzellantiegel verascht. In dem aus Tantal- bzw. Niobpentoxyd bestehenden Tiegelinhalt befinden sich höchstens einige hundertstel Prozent Titan.

Zur Trennung von Tantal und Niob hat der Verfasser von mehreren, in der Arbeit angeführten Methoden das Verfahren von C. Marignac[1]) zugrunde gelegt. Dieses beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der aus schwach saurer Lösung auskrystallisierenden Doppelfluoride $2\,KF.TaF_5$ und $2\,KF.NbOF_3$. Hierzu werden die geglühten und gewogenen Pentoxyde in einer Platinschale mit Flußsäure in Lösung gebracht; die Lösung wird auf 4—5 *ccm* eingedampft. Nach dem Verdünnen mit einigen Kubikzentimetern Wasser erhitzt man bis nahe zum Sieden und gibt langsam unter ständigem Rühren mit einem Platinspatel eine Lösung von 0,8 *g* Kaliumhydroxyd in etwas Wasser zu. Nachdem man mit heißem Wasser auf 15—20 *ccm* verdünnt hat, wird abgekühlt und zur Krystallisation stehen gelassen. Hierbei muß ein geringer Überschuß an Flußsäure vorhanden sein. Eine kleine Probe der ausgeschiedenen Krystalle wird unter dem Mikroskop bei etwa 100facher Vergrößerung untersucht. Das Kaliumtantalfluorid scheidet sich immer in Form kleinerer oder größerer rhombischer Nadeln ab, während das Kaliumnioboxyfluorid je nach der Zusammensetzung der Lösung sich in verschiedenen Formen zeigt. Aus schwach saurer Lösung krystallisieren meistens rechteckige und quadratische, oft unregelmäßige Täfelchen aus, während aus etwas stärker flußsaurer Lösung längliche, gezähnte, an Sägeblätter erinnernde Gebilde erscheinen. Aus stark saurer Lösung erhält man das mit dem Kaliumtantalfluorid isomorphe normale Kaliumniobfluorid. Wenn die mikroskopische Prüfung ergeben hat, daß keine Niobkrystalle zugegen sind, dann wird die Mutterlauge aus dem Platingefäß durch ein in einen Platin- oder Hartgummitrichter eingesetztes 9 *cm*-Weißbandfilter in eine Platinschale gegeben, wobei der mit dem Platinspatel zunächst zur Seite gehaltene Krystallbrei zum Schluß durch Drücken möglichst weitgehend von der Flüssigkeit befreit wird. Die Krystalle werden 2mal kurz mit 2 *ccm* 20° warmem Wasser, das etwas Kaliumfluorid enthält, dekantiert, wobei das Waschwasser wie oben angegeben ebenfalls durch das Filter in die Platinschale gegeben wird. Das Filter wird dann noch durch Beträufeln mit kaliumfluoridhaltigem Wasser unter gleichzeitigem Drehen des Trichters kurz ausgewaschen. In der Platinschale befinden sich alles Niob und außerdem unter Umständen etwas Tantal, das beim Auswaschen des Niederschlags hineingelangt sein kann. Zu seiner Abscheidung dampft man die ursprünglich 15—25 *ccm* betragende Flüssigkeitmenge auf zwei Drittel ihres Volumens ein und prüft die entstandenen Krystalle unter

[1]) Ann. de chim. et de phys. [4] 8, 5 (1866); vgl. diese Ztschrft. 7, 106 (1868); siehe auch A. R. Powell und W. R. Schoeller, Analyst 50, 485 (1925); vgl. diese Ztschrft. 99, 222 (1934).

dem Mikroskop auf ihre Form. Erst bei einem Volumen von etwa 10 *ccm* scheiden sich ausschließlich Krystalle der Niobverbindung ab. Das Krystallisationsintervall für die beiden Salze beträgt also etwa 10 *ccm*. Eine weitere Filtration von den beim weiteren Eindampfen sich abscheidenden Tantalsalzkrystallen ist gewöhnlich überflüssig; jedoch ist eine weitere Trennung erforderlich, wenn kurz vor dem Auskrystallisieren der Niobververbindung eine größere Menge von Krystallen der Tantalverbindung auftritt oder wenn sich unter den Niobsalzkrystallen noch eine erhebliche Zahl der Tantalkaliumfluoridkrystalle erkennen läßt. In diesem Falle verdünnt man wieder mit Wasser und erhitzt, bis die Tantalsalzkrystalle eben auskrystallisieren. Das abgeschiedene Tantalkaliumfluorid wird mit 30 *ccm* Schwefelsäure (1:1) eingedampft und, vom Zeitpunkt des Auftretens von Schwefelsäuredämpfen an gerechnet, ½ Stde. abgeraucht. Nach dem Erkalten wird mit halbverdünnter Schwefelsäure in ein Becherglas gespült und die Lösung mit Wasser auf ein Volumen von etwa 300 *ccm* gebracht. Nach Neutralisieren mit Ammoniak versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure, daß sie schwach sauer wird, und kocht 1—2 Min. Den sich bildenden Niederschlag läßt man absitzen, filtriert und wäscht einige Minuten mit schweflige Säure enthaltendem, heißem Wasser aus. Das Filter wird mit dem Niederschlag in einem Platin- oder Porzellantiegel verascht, der Niederschlag mit etwas Ammoniumcarbonat zunächst schwach, dann stärker geglüht und als Tantalpentoxyd gewogen. Die das Niob enthaltende Lösung wird ebenfalls mit 30 *ccm* halbverdünnter Schwefelsäure wie angegeben abgeraucht und das Niob in genau gleicher Weise gefällt und als Pentoxyd zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung des Schwefels in Stahl ziehen A. S. Galvao und A. Schwab[1]) ein Verfahren heran, das sich an die Bestimmung in Ölen und Kohlen anlehnt und darin besteht, daß die staubfein zerkleinerte Probe in einer Menge von 0,5—1,0 *g* zusammen mit der gleichen Menge reinen Naphthalins in einer Verbrennungsbombe nach P. Mahler verbrannt wird. Das Substanzgemisch wird durch einen Draht aus reinem Eisen zur Entzündung gebracht; am Boden der Bombe befinden sich 30 *ccm* Wasser. Der Sauerstoffdruck in der Bombe beträgt 30 Atm. Man nimmt den gasförmigen und den flüssigen Inhalt der Bombe mit Brom enthaltendem Wasser auf, säuert die Flüssigkeit mit Salzsäure an und erhitzt zum Verjagen des Broms. Nachdem die Lösung noch etwas eingeengt worden ist, wird sie filtriert und im Filtrat die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt. Beim Arbeiten nach diesem Verfahren wird auch der Schwefel der bei der Zersetzung durch Säuren gebildeten flüchtigen organischen Schwefelverbindungen erfaßt.

G. Zaffuto[2]) erhitzt zur schnellen Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff in Eisenprodukten die zu untersuchende Probe in einem von ihm angegebenen Apparat im Sauerstoffstrom auf 1200—1300° und leitet die entstehenden Gase nacheinander durch Absorptionslösungen.

[1]) Rev. quim. farmac. **3**, 107 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3606 (1939). — [2]) Atti X. Congr. int. Chim., Roma **3**, S. 487; durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1200 (1941).

Um die Möglichkeit zu schaffen, eine schnelle, über die qualitative Zusammensetzung von Stählen orientierende Untersuchung vorzunehmen, ohne etwa erst ein fertiges Werkstück zu beschädigen oder das Ergebnis einer quantitativen chemischen Analyse abwarten zu müssen, haben G. Thanheiser und Maria Waterkamp[1]) das Verfahren der Stahlanalyse durch Tüpfelreaktionen am Werkstück ausgearbeitet. Dieses Verfahren gestattet, die Legierungselemente der Stähle ohne Probenahme, Zerspanen und die sonstigen chemischen Operationen zu ermitteln. Hierzu wird die Oberfläche des Stahles mit Säuren angeätzt und die geätzte Stelle oder der Lösungstropfen mit spezifischen Reagenzien für die einzelnen Elemente versetzt. Die Reaktionen sind als Tüpfelreaktionen ausgearbeitet, bei deren Durchführung am Werkstück eine Schätzung des Prozentgehaltes viel leichter möglich ist als in Lösungen. Zur Durchführung der Prüfung wird an dem betreffenden Werkstück durch Schleifen oder Schmirgeln eine blanke Oberfläche hergestellt; an senkrecht stehenden Flächen empfiehlt es sich, in horizontaler Richtung zu schmirgeln, damit der Lösungstropfen durch die entstehenden Rillen am Abfließen gehindert wird. Die Lösungsmittel, als welche Mineralsäuren, und zwar einzeln oder in Mischung, angewendet werden, trägt man durch eine Tropfpipette, mit Säure getränktes Filtrierpapier oder Watte auf. Es ist darauf zu achten, daß die Filtrierpapierstückchen gleiche Größe haben, oder daß die Watteflöckchen mit der gleichen Säuremenge getränkt sind. Schon die beim Lösungsvorgang zu machenden Beobachtungen über die Löslichkeit in den einzelnen Säuren, die Farbe der Lösungen oder sonstige Besonderheiten, wie etwa schaumige Beschaffenheit, die auf einen Siliciumgehalt von über 0,5% schließen läßt, geben wertvolle Hinweise. Wo durch die geringere Löslichkeit edlerer Elemente deren Anreicherung an der Oberfläche des Werkstückes stattfindet, entspricht die Zusammensetzung des Lösungstropfens nicht der des Stahles. Man prüft dann an der Oberfläche selbst. Wo eine Trennung des Elementes, auf das geprüft werden soll, vom Eisen notwendig oder vorteilhaft ist, kann diese durch Natriumsuperoxyd, Natronlauge oder Ammoniak vorgenommen werden. Der Lösungstropfen oder die damit getränkte Watte wird hierzu in die Vertiefung einer Tüpfelplatte gebracht, mit 1—2 Tropfen der Fällungsflüssigkeit versetzt und mit der feinen Spitze eines Glasstäbchens gut durchgemischt. Nach der Fällung des Eisens in allen Teilen des Tropfens, was daran erkenntlich ist, daß die an der Nadelspitze haften bleibende Flüssigkeit von allen Teilen des Tropfens auf Lackmuspapier einen kleinen blauen Fleck gibt, wird auf den Tropfen ein etwa 1 qcm großes Stück Filtrierpapier gelegt und darauf ein zweites, etwas kleineres. Auf diese Weise wird eine einfachst auszuführende Fällung und Filtration erreicht, wie sie die Verfasser beim Nachweis von Chrom und Aluminium vorgenommen haben. Für den Nachweis von Schwefel, Kupfer und Wolfram hat sich Gelatinepapier bewährt, das im Handel erhältlich ist und das man nach einer Vorschrift, die in der Arbeit angegeben ist, auch selbst bereiten kann. Bei

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **15**, 129 (1941); Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **23**, 81 (1941).

Element	Nachweisreagens	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration	Kleinste in Stahl nachgewiesene Menge
Aluminium	Chinalizarin	0,005 γ/0,1 *ccm*	1 : 2 000 000	0,02 %
	Alizarin	0,15 γ	1 : 333 000	$>$ 0,02 %
Chrom	Diphenylcarbazid	0,02 bis 0,25 γ	1 : 2 500 000 bis 1 : 200 000	0,46 %*)
	Benzidin	0,35 γ	1 : 200 000	0,3 %
Kupfer	Rubeanwasserstoffsäure	0,006 γ	1 : 2 500 000	0,1 %
	o-Tolidin	0,003 γ	1 : 5 000 000	0,09 %
Mangan	Ammoniumpersulfat	0,1 γ	1 : 500 000	0,1 %
Molybdän	Kaliumäthylxanthogenat	0,04 γ	1 : 1 250 000	0,06 bis 0,1 %
Nickel	Dimethylglyoxim	0,16 γ	1 : 300 000	0,02 %
	Rubeanwasserstoffsäure	0,012 γ/0,015 *ccm*	1 : 1 250 000	$\sim$ 0,002 %
Phosphor	Ammoniummolybdat u. Zinn II-chlorid	0,5 γ	1 : 100 000	0,087 %
Schwefel	Quecksilberchlorid und Jodazid	0,03 γ	1 : 2 500 000 (Na_2S)	0,1 %
	Cadmiumacetat und Kupfersulfat	nicht angegeben	nicht angegeben	0,1 %
Silicium	Ammoniummolybdat und Benzidin	0,1 γ SiO_2	1 : 500 000	0,18 %
Titan	Chromotropsäure **)	0,1 γ	1 : 500 000	0,17 %
Vanadin	Wasserstoffsuperoyyd	2,5 γ	1 : 20 000	0,20 %
	1,8-Oxychinolin	1,5 γV/*ccm*	nicht angegeben	0,09 bis 0,19 %
Wolfram	Zinn II-chlorid	5 γ	1 : 10 000	$\sim$ 0,1 %

*) Nach Anreicherung geringere Mengen; **) Natriumsalz der 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure.

der Auswahl der Nachweisreaktionen mußte u. a. darauf geachtet werden, daß die sich ergebenden Nachweisgrenzen den praktisch auftretenden Bedingungen entsprechen. Während z. B. für Mangan, Phosphor oder Schwefel eine übertriebene Empfindlichkeit überflüssig ist, hat eine Nachweisgrenze von 0,01% Aluminium z. B. besondere Bedeutung für die Unterscheidung von Stählen mit und ohne Aluminiumzusatz. Die unteren Nachweisgrenzen sind übrigens auch von der Größe und Einwirkungsdauer des Lösungstropfens abhängig. Durch Variation der Versuchsbedingungen lassen sich etwa auch 0,2 und 0,3% Phosphor unterscheiden oder 0,05 und 0,07% Kupfer oder 2 und 2,5% Vanadin. Die sorgfältigst ausgearbeiteten Verfahren umfassen die 12 Elemente: Aluminium, Chrom, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Phosphor, Schwefel, Silicium, Titan, Vanadin und Wolfram. Die Zusammenstellung S. 119 gibt eine Übersicht über die Erfassungsgrenzen, die Grenzkonzentration und die von den Verfassern dabei verwendeten Nachweisreagenzien.

Zur Messung der Dicke von Zink- und Cadmiumüberzügen auf Stahl bestimmt A. Brenner[1]) die Zeit, in der bei gegebener Tropfenzahl, Tropfhöhe und Tropfengröße eine den Überzug korrodierende Lösung diesen durchdringt. Als empfehlenswertes Reagens nennt der Verfasser eine Lösung, die im Liter 50 *g* Schwefelsäure und 200 *g* Chromsäure enthält; Ammoniumnitratlösungen eignen sich nicht für Cadmiumüberzüge. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt bei Überzügen auf glatten Metalloberflächen $\pm$ 15%.

Zur Analyse der in geschmolzenem Stahl enthaltenen Gase verwenden S. Bobayasi und K. Kimura[2]) ein Gefäß aus durchsichtigem Quarz von 10—20 *ccm* Inhalt, das evakuiert und mit einem Kupferblech verschlossen in den Stahl eingetaucht wird. Dabei wird das Kupferblech durchgeschmolzen und der Stahl dringt in das Gefäß ein, wobei die im Stahl enthaltenen Gase in Freiheit gesetzt werden. Das Quarzgefäß schreckt man sofort durch Eintauchen in Quecksilber ab und analysiert die darin enthaltenen Gase nach dem Heißextraktionsverfahren; als erstes wird durch Evakuieren bei 800° der Wasserstoff bestimmt.

I. Tajiri und Z. Shibata[3]) verwenden statt der üblichen, unter Normaldruck arbeitenden Apparatur zur Analyse der aus Stahl isolierten Gase eine solche, bei der die Volumenbestimmung im Vakuum stattfindet, wobei eine Erhöhung der Genauigkeit erreicht werden soll.

Als Ursache für die zu niedrig gefundenen Sauerstoffwerte in Ferrowolfram beim Arbeiten nach dem Heißextraktionsverfahren stellten G. Thanheiser und R. Paulus[4]) auf Grund eingehender Arbeiten

---

[1]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **23**, 387 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 625 (1940). — [2]) Journ. Iron Steel Inst. Japan **25**, 202 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3155 (1939). — [3]) Journ. Iron Steel Inst Japan **25**, 198 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3155 (1939). — [4]) Angew. Chem. **54**, 40 (1941).

eine besonders starke Eisenverdampfung fest. In erhöhtem Maße wurde dies bei Ferrowolfram mit hohem Wolfram- und niedrigem Eisen- und Kohlenstoffgehalt beobachtet. Röntgenuntersuchungen ließen darauf schließen, daß das verdampfte Eisen aus dem Eisen-Wolfram-Doppelcarbid herrührt, das durch Kohlenstoffaufnahme in das Wolframcarbid W_2C und freies Eisen übergeht. Diese Erklärung wird dadurch erhärtet, daß beim Schmelzen des Ferrowolframs in einem Tiegel aus Berylliumoxyd der Zerfall des Doppelcarbids und die Verdampfung des Eisens nicht eintreten. Auch wenn man beim Arbeiten im Graphittiegel das durch den Zerfall des Doppelcarbids frei werdende Eisen durch Kohlenstoffzugabe rechtzeitig bindet, bleibt die Verdampfung des Eisens aus. Hierzu muß man durch innigste Vermischung des Ferrowolframs mit Kohlenstoff die Diffussionswege verkürzen und die Temperatur recht langsam steigern. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen schlagen die Verfasser vor, für die Sauerstoffbestimmung in Ferrowolfram dieses in eine hochgekohlte Eisenvorschmelze einzuwerfen und die Kühlung des Quarzrohres während der Heißextraktion durch eine Kupferschlange vorzunehmen. In diesem Falle ist der Einfluß des Eisenbeschlages auf die Sauerstoffbestimmung bedeutend geringer als bei unmittelbarer Kühlung durch Wasser.

Zur Stickstoffbestimmung in Stählen, die sich in Salzsäure oder Schwefelsäure vollständig lösen, geht G. Ja. Weinberg[1]) folgendermaßen vor. 5 *ccm* der Lösung werden mit 1—2 *ccm* 25%iger Thymollösung gut durchgeschüttelt, darauf mit 12—15 *ccm* Natriumhypobromitlösung versetzt und wieder geschüttelt. Nach 1—2 Min. wird mit 5 *ccm* Äther oder 3 *ccm* Xylol extrahiert und der Stickstoffgehalt aus der Farbtiefe der organischen Lösung ermittelt. Die Natriumhypobromitlösung wird hergestellt durch Mischen von 1 Teil 2 n-Natronlauge und 2 Teilen gesättigtem Bromwasser. Einen in Säuren unlöslichen Rückstand schließt der Verfasser durch Schmelzen auf; in der Lösung dieser Schmelze wird der Stickstoff ebenso wie im säurelöslichen Teil bestimmt.

Das in der Luft von Elektroschweißzechen enthaltene Mangan, Titan und Eisen bestimmt M. W. Nifontowa[2]) auf colorimetrischem Wege nach Auffangen in verdünnter Schwefelsäure. Hierzu werden mindestens 40 *l* der zu prüfenden Luft mit einer Geschwindigkeit von 4—5 *l* in der Minute über Glaswatte geleitet, die mit 3 *ccm* im Verhältnis 1:5 verdünnter Schwefelsäure getränkt ist. Die Watte wird dann mit etwa 40 *ccm* der gleichen Schwefelsäure bis zur Entfärbung gekocht und darauf die Säure abgesaugt, worauf man die Extraktion mit Schwefelsäure wiederholt. In beiden Filtraten bestimmt der Verfasser das Mangan, Eisen und Titan colorimetrisch nach der Persulfat-Silbernitrat- bzw. Rhodanidmethode, das Titan mit Wasserstoffsuperoxyd. Bei höherem Eisengehalt wird bei der Manganbestimmung 1 *ccm* mit Wasser im Verhältnis von 1:4 verdünnte Phosphorsäure zugegeben. A. Eichler.

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 1251 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4288 (1939). — [2]) Laboratoriumspraxis (russ.) **14**, 26 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 605 (1940).

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kalium bedient sich I. A. Kaye[1]) der jodometrischen Auswertung des Kobaltnitritniederschlages mittels Cerisulfats.

Reagenzien: a) Natriumkobaltnitritreagens nach B. Kramer und F. F. Tisdall[2]): Lösung A: 25 *g* Kobaltnitratkrystalle löst man in 50 *ccm* Wasser und gibt zu der Lösung 12,5 *ccm* Eisessig zu. Lösung B: Man löst 120 *g* kaliumfreies Natriumnitrit in 180 *ccm* Wasser, so daß das Gesamtvolumen etwa 220 *ccm* beträgt. Zu der ganzen Lösung A setzt man 210 *ccm* Lösung B zu, wobei sich Stickoxydgas entwickelt. Dann leitet man einen Luftstrom durch die Lösung, bis alles Gas entwichen ist. Man bewahrt das Reagens im Eisschrank auf und filtriert vor jedem Gebrauch die nötige Menge ab; die Lösung hält sich wenigstens einen, gewöhnlich 2—3 Monate lang. b) Cerisulfatlösung: Man löst etwa 4,5 *g* wasserfreies Cerisulfat in 500 *ccm* destillierten Wassers, zu dem man 100 *ccm* konz. Schwefelsäure zugesetzt hat, und füllt auf 1 *l* auf. Die etwa 0,01 n-Lösung muß vor dem Gebrauch mit n-Natriumthiosulfatlösung auf ihre Normalität eingestellt werden. c) 0,002 n-Natriumthiosulfatlösung stellt man aus der 0,1 n-Lösung her und letztere durch Auflösen von 25 *g* krystallisiertem Natriumthiosulfat in 1 *l* frisch gekochten und abgekühlten Wassers unter Zugabe von 0,1 *g* wasserfreier Soda. Diese Lösung wird zu 0,002 n-Lösung verdünnt, muß aber vor dem Gebrauch gegen 0,01 n-Kaliumjodatlösung eingestellt werden. d) Kaliumjodidlösung stellt man als 1%ige Lösung her und bewahrt sie in einer kleinen Glasstopfentropfflasche auf; man muß sie verwerfen, wenn sie auf Zusatz von Stärkelösung eine Reaktion auf freies Jod gibt. e) Die Stärkelösung wird 0,2%ig verwendet. Man löst 2 *g* Stärke in 1 *l* kochenden Wassers und gibt etwa 10 *mg* Quecksilberjodid hinzu; ist die Lösung abgekühlt, so hebt man sie in einer Glasstöpselflasche im Kühlschrank auf.

Verfahren: Man bringt einen aliquoten Teil von 0.5 *ccm* der Kaliumlösung in ein 15 *ccm*-Zentrifugenrohr, das man vorher mit Reinigungsmischung gereinigt hat, gibt 0,5 *ccm* des Fällungsreagenses tropfenweise und unter Umschütteln zu, mischt den Inhalt des Rohres sorgfältig und läßt 1 Stde. bei 20—25° C stehen. Der entstehende Niederschlag setzt sich fest am Boden ab, wenn man 10 Min. lang mit 2000 Umdr./Min. zentrifugiert hat. Man saugt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht die Wandungen des Rohres mit 5 *ccm* destillierten Wassers ab, indem man sich bemüht, den Niederschlag nicht aufzuwirbeln. Man zentrifugiert wiederum 2 Min. mit gleicher Umdrehungszahl und saugt die überstehende Flüssigkeit abermals ab, wiederholt das Zentrifugieren noch zweimal, so daß man im ganzen viermal zentrifugiert hat, und gibt nun 1 *ccm* des Cerisulfatreagenses zu (für Kaliummengen über 0,06 *mg* entsprechend mehr). Nun erwärmt man das Rohr in einem Wasserbad 2 oder 3 Min. lang, bis sich der Niederschlag löst, kühlt dann auf Zimmertemperatur ab, setzt 1 Tropfen Kaliumjodidreagens hinzu und titriert mit eingestellter n-Natriumthiosulfatlösung, wobei man gegen Ende der Titration wenige

[1]) Ind Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 310 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **74**, 157 (1928).

Tropfen Stärkelösung zugibt. Der Endpunkt ist sehr scharf und bei Tageslicht leicht zu sehen. Gleichzeitig titriert man 1 *ccm* der Cerisulfatlösung mit der eingestellten n-Natriumthiosulfatlösung.

Berechnung: *mg* Kalium = 6,95 N Y; dabei bedeutet N die Normalität der Thiosulfatlösung, Y die Differenz in Kubikzentimetern der Thiosulfatlösung, die gleiche Mengen Cerisulfat [$Ce(SO_4)_2$] vor und nach Zugabe des Natriumkaliumkobaltnitritniederschlages verbraucht haben. — Der Verfasser gibt im Original eine Tabelle mit zahlreichen Bestimmungsergebnissen von Kaliummengen von 0,12—0,02 *mg*. Wenn mehr als 0,06 *mg* Kalium vorlag, nahm man 2 *ccm* Cerisulfatlösung. Bei Bestimmungen von Mengen zwischen 0,036 und 0,120 *mg* Kalium betrug der Fehler im Mittel $\pm 0{,}5\%$. Bei Mengen zwischen 0,03 und 0,02 *mg* betrug der Fehler $-3{,}5\%$, bei noch kleineren Mengen wächst der Fehler, so daß er zwischen 0,02 und 0,01 *mg* = -10% und für noch kleinere Mengen -20% beträgt. Es kann dieses Anwachsen der Fehler in der Unvollständigkeit der Fällung oder wahrscheinlich in der Löslichkeit des Niederschlages im Waschwasser zu suchen sein. Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln allein oder in Mischung mit Wasser als Waschmittel konnte die Ergebnisse nicht verbessern. — Der Faktor 6,95. der in der Berechnung benutzt wird, ist ein aus Versuchen hervorgegangener. Wenn der Niederschlag die Zusammensetzung $K_2NaCo(NO_2)_6$ hat, wie dies R. H. Adie und T. B. Wood[1]) festgestellt haben, so ist der Faktor 7.1. Doch wird dieser theoretische Faktor immerhin sehr selten erhalten infolge der wechselnden Zusammensetzung des Niederschlages. Temperatur der Fällung, Art der Fällung d. h. das Tempo, in dem das Reagens zum Fällen zugesetzt wird, das Volumen, in dem die Fällung erfolgt, die Zeitdauer, in der die Fällung vor sich geht, das Verhältnis von Natrium zu Kalium in der zu analysierenden Lösung und die Arbeitsweise des Analytikers wirken alle auf den Faktor ein. Es ist deshalb für jeden Analytiker angezeigt, seinen eigenen Faktor nach einer Reihe von auszuführenden Untersuchungen festzustellen. Ist der Faktor einmal bestimmt, so hat man gefunden, daß er bemerkenswert konstant bleibt. K. Fresenius.

Eine empirische mercurimetrische Zinkbestimmungsmethode teilen A. C. Titus und J. S. Olsen[2]) mit: Sie erwähnen frühere Arbeiten, kritisieren sie und schlagen vor, eine Methode lieber auf die Bestimmung eines Bestandteiles des reinen Niederschlages zu gründen anstatt auf die Bestimmung des Überschusses der fällenden Lösung, da die letztere möglicherweise störende Ionen aus der zu untersuchenden Probe enthalten kann. Ihre Methode beruht darauf, daß sie den Jodidüberschuß mercurimetrisch bestimmen, der in einer Lösung verbleibt, wenn man das abfiltrierte Zinkquecksilberrhodanid in einer bekannten Menge von Kaliumjodidlösung auflöst. Diese empirische Methode erfordert die Benutzung einer einfachen linearen Gleichung, um die verbrauchten Jodidmilliäquivalente in Zinkmilliäquivalente umzurechnen. Die An-

[1]) Journ. Chem. Soc. **77**, 1076 (1900); vgl. diese Ztschrft. 48, 53 (1909). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 133 (1940).

wendung der Methode wird besonders nützlich sein bei der serienmäßigen Bestimmung großer Mengen von Zinkproben. — *Erfordernisse:* Salpetersäure und Wasser sind besonders gereinigt zu verwenden. *Reagenzien:* Zinknitrat zum Einstellen. — Kaliumjodid: Die Verfasser setzen zu der Lösung zur besseren Haltbarmachung auf 20 *l* 1 *g* Magnesiumoxyd zu. — Quecksilbernitratlösung: Das Nitrat soll stets in konz. Salpetersäure gelöst und die Lösung dann verdünnt werden. — Kaliumrhodanid ist gegen Silbernitrat einzustellen. — Kaliumquecksilberrhodanid: Man löst Ammoniumrhodanid, filtriert, krystallisiert um und wäscht die Krystalle in filtriertem Alkohol. Zu einer Lösung dieser Krystalle gibt man die berechnete Menge Quecksilbernitrat zu, um Quecksilberrhodanid zu bilden. Zu jedem Liter der 0,1 n-Lösung braucht man 16 *g* Quecksilberrhodanid, das in einer konz. Lösung von 11 *g* Kaliumrhodanid gelöst wird. Die Lösung enthält dann 10% Überschuß an Kaliumrhodanid. — *Zinkbestimmung:* Man löst eine Probe mit 0,04—0,17 *g* Zink als Sulfat oder Nitrat in etwa 50 *ccm* saurer Lösung (die Endnormalität nach Ausfällung des Zinks kann etwa 0,1 n-Säure sein). Man gibt 75 *ccm* 0,1 n-Kaliumquecksilberrhodanidlösung langsam unter mechanischem Umrühren zu, läßt 1 Stde. stehen, filtriert, wäscht mit 50—75 *ccm* auf 0° C abgekühlter 0,002 n-Kaliumquecksilberrhodanidlösung aus und verwirft Filtrat und Waschwässer. Man stößt dann ein Loch in die Filterspitze und wäscht den Niederschlag durch. Die verhältnismäßig großen Krystalle lassen sich bei dieser Arbeit leicht von der Papieroberfläche abwaschen. Man kann auch hier noch etwas 0,11 n-Kaliumjodidlösung über das Filter laufen lassen und dann auswaschen. Man behandelt nun die Proben mit 50 *ccm* einer 0,11 n-Kaliumjodidlösung und schüttelt sorgfältig, um völlige Lösung zu sichern. Schließlich titriert man mit 0,1 n-Quecksilbernitratlösung bis zum Auftreten einer bleibenden schwachen Rotfärbung. Wesentlich ist, daß man künstliches Licht ausschließt. Ist man dem Endpunkt nahe gekommen, so stellt man das Volumen der Lösung so ein, daß es innerhalb 2—3 *ccm* dem Gesamtvolumen von 125 *ccm* beim Endpunkt nahe kommt. — Zur Berechnung hat man die Anzahl Kubikzentimeter verbrauchter Kaliumjodidlösung in die folgende Gleichung einzusetzen, die man erhält, wenn man die verbrauchten Milliäquivalente Quecksilbernitrat von den verbrauchten Milliäquivalenten Kaliumjodid abzieht. Milliäquivalente Zink — 1,160 (Milliäquivalente KJ) — 0,360. Die Verfasser machen noch Angaben über mögliche Fehlerquellen und geben weitere Einzelheiten. K. Fresenius.

Die Trennung des Cadmiums von Zink mit Hilfe granulierten Aluminiums besprechen F. E. Townsend und G. N. Cade jun.[1]). Die Methode der Verfasser, die zwar nicht völlig die übliche Schwefelwasserstoffmethode in allen Fällen ersetzt, aber doch die Zahl der oft nötigen Trennungen mindert und der genannten Methode gegenüber wesentlich an Zeit spart, erfordert an *Reagenzien:* Granuliertes Aluminium. — Chemisch reine 50%ige Natronlauge — Normal-Eisen(II)-cyanidlösung aus 22 *g* des

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 163 (1940).

krystallwasserhaltigen Salzes je Liter. Die Einstellung muß gegen chemisch reines Cadmiummetall, und zwar täglich erfolgen. Die Titrationsbedingungen sollen die gleichen für die Einstellung wie für die zu untersuchende Probe sein. 1 *ccm* entspricht etwa 0,0057 *g* Cadmium. — Chemisch reine 25%ige Kaliumcyanidlösung. — Ammoniumchlorid-Waschlösung, enthaltend 10 *g* Ammoniumchlorid und 40 *ccm* konz. Ammoniumhydroxyd je Liter. — Uranylacetatindikator als 0,25%ige wäßrige Lösung.

Vorbehandlung bei der Trennung von Cadmium und Zink: Cadmium und Zink werden von allen übrigen Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe und Schwefelammoniumgruppe getrennt. Das letzte von den von Cadmium und Zink zu trennenden Metallen ist das Blei; da nun das Eindampfen mit Schwefelsäure bis zur Nebelbildung alle drei Metalle in Sulfate verwandelt, so ist das Filtrat vom Bleisulfat nach der Neutralisation zum Zugeben von Aluminium bereit; kleine Mengen von Eisen, Mangan und Chrom stören nicht bei der Trennung mittels Aluminiums. Alles als Reagens verwendete Aluminium wurde von den Verfassern als eisenhaltig befunden.

Trennungsverfahren: Man fügt zu den vereinigten Filtraten und Waschwässern vom Bleisulfat (etwa 200 *ccm*) einige Tropfen Methylorangelösung und neutralisiert mit Natronlauge, gibt dann 1 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) im Überschuß zu, weiter 0,3—1,0 *g* granuliertes Aluminium je nach der Menge des anwesenden Cadmiums und kocht 5 Min. lang, filtriert durch einen Bausch sauberer Baumwollwatte in einem Trichter aus Pyrexglas und wäscht 5 Min. lang mit kaltem Wasser aus. Dann spült man den Wattebausch samt Rückstand in das Becherglas, in dem die Fällung geschah, zurück und bedeckt ihn mit 100 *ccm* Wasser, gibt zum Filtrat 0,1 *g* Aluminium und kocht 5 Min. lang, filtriert durch ein rasch filtrierendes Papier, wäscht 5mal wie zuvor und gibt Papier und Niederschlag zu dem vorher erhaltenen Niederschlag. Man zerteilt dann das Filtrierpapier mittels eines Glasstabes und gibt 5 *ccm* Natronlauge zu. Hat die Reaktion aufgehört, so filtriert man durch ein starkes Filtrierpapier, wäscht das schwammige Metall vom größten Teil des Alkalis frei und bringt Filtrierpapier und Inhalt in das Becherglas zurück. Die nun folgende Behandlung und die Bestimmung hängen von der Menge des anwesenden Cadmiums, der verfügbaren Zeit und der erforderlichen Genauigkeit ab. Für gewöhnliche Kontrollanalysen, bei denen 0,025 bis 0,2 *g* Cadmium zu bestimmen sind, feuchtet man den oben erwähnten schwammigen Niederschlag mit Wasser an und zerteilt das Filter mittels eines Glasstabes, gibt 7 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,2) und 50 *ccm* gesättigten Bromwassers hinzu und heizt dann gelinde, bis die Hauptmenge des Broms verjagt und keine weitere Wirkung mehr zu beobachten ist, kühlt ab und gibt 15 *ccm* konz. Ammoniak (D 0,9) zu, worauf man gerade bis zum Kochen wieder erwärmt. Nun filtriert man und wäscht die Niederschläge samt Filterpapier 5mal mit der heißen, ammoniakalischen Ammoniumchloridlösung und dann 5mal mit Wasser. Zu dem Filtrat gibt man einen Tropfen Methylorangelösung und neutralisiert mit konz. Salzsäure, wo-

rauf man noch 10 Tropfen im Überschuß zugibt. Man zerstört dann das Methylorange mit einigen Tropfen Bromwasser, verdünnt auf etwa 250 *ccm* und bringt die Lösung zum Kochen, kühlt wieder bis auf 80° C ab und titriert mit n-KaliumeisenII-cyanidlösung unter Zusatz von Uranylacetatlösung als Indikator. Ist mehr Zeit zur Verfügung und eine größere Genauigkeit erwünscht, so kann man die elektrolytische Bestimmung nach F. P. Treadwell und W. T. Hall[1]) ausführen: die Methode ist für Cadmiummengen von 0,0005—1,0 *g* anwendbar. Man behandelt den angefeuchteten Cadmiumschwamm und das Filtrierpapier mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure und 50 *ccm* gesättigten Bromwassers, das eine kleine Menge flüssigen Broms enthält, und erwärmt gelinde, bis sich das Cadmium völlig gelöst hat und das Brom ausgetrieben ist, verdünnt dann auf etwa 250 *ccm* und leitet ½ Stde. lang Schwefelwasserstoff ein, filtriert das Cadmiumsulfid und das Papier ab, wäscht zweimal mit Schwefelwasserstoffwasser aus, löst das Cadmiumsulfid mit verdünnter (1:1) Salpetersäure, gibt 5 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und dampft bis zur Nebelbildung ab. Wenn die Lösung schwarz wird, fügt man einige Tropfen Salpetersäure zu, bis der Rückstand schließlich nach dem Verdampfen weiß erscheint, kühlt dann ab, gibt 50 *ccm* Wasser hinzu, kocht und kühlt ab. Nun gibt man einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und neutralisiert mit Natronlauge. Weiter fügt man tropfenweise Kaliumcyanidlösung zu, bis sich das Cadmiumhydroxyd eben wieder gelöst hat, vermeidet aber einen Überschuß. Sodann führt man die Elektrolyse aus, wie sie in dem obenerwähnten Werk von F. P. Treadwell und W. T. Hall vorgeschrieben ist. — Die Verfasser geben noch Erklärungen für die Doppelfällung mit Aluminium, erläutern, daß die ammoniakalische Fällung bei der EisenII-cyanidtitration wegen der oft dem Aluminium anhaftenden kleinen Eisenmengen geschehe, und bringen im Original einzusehende Beleganalysen und Vergleichsanalysen nach der vorgeschlagenen Methode und der Schwefelwasserstoffmethode, die sehr gute Übereinstimmung zeigen. Am Schluß empfehlen sie noch, bei zu untersuchenden Erzen mit höheren Zink- oder Eisengehalten eine Fällung mit Schwefelwasserstoff vorausgehen zu lassen, um die ganze vollständige Schwefelwasserstoffgruppe wegzuschaffen. Wesentliche Zinkmengen sollte man auch niederschlagen, um eine vollständige Cadmiumfällung zu sichern; das so gefällte Zink kann man dann später noch nach der Aluminiummethode trennen. Diese Anfangsfällung mit Schwefelwasserstoff ist besonders für Zinkerze und Messing zu empfehlen. Die Trennung anderer Elemente außer Cadmium und Zink wird nach üblichen Methoden ausgeführt. K. Fresenius.

Eine Sulfatbestimmung nach der Tetrahydroxychinonmethode unter Angabe eines Verfahrens zur Ausschaltung der Wirkung von Natriumsulfit behandelt H. L. Kahler[2]). Er verweist auf frühere Arbeiten von ihm selbst und anderen Autoren[3]), in denen diese Methode

[1]) Analytical Chemistry, II, S. 197 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 266 (1940). — [3]) W. A. Peabody und R. S. Fisher, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 651 (1938); vgl. diese

und ihre Abänderungen sowie die Wirkung gewisser Ionen erörtert worden sind, und bemerkt, daß inzwischen die Methode durch weitere Forschungen ausgebaut worden ist. Man hat gefunden, daß die Methode durch Silicate, Tannin, Magnesium, Chloride und Calcium in den Konzentrationen, wie sie in natürlichen Wässern und Kesselspeisewässern vorkommen, nicht beeinflußt wird. Phosphate stören, wenn die Titration beim p_H-Wert 8,3 ausgeführt wird. Eine abgeänderte Methode wurde erdacht, um die Wirkung des Phosphates bei Einstellung des Systems auf den p_H-Wert 4,0 vor der Titration auszuschalten.

Verfahren: Man benötigt: n-Bariumchloridlösung (1 *ccm* entspricht 1 *mg* Sulfat); Tetrahydroxychinonindikator, zusammengesetzt aus Dinatriumtetrahydroxychinon, aufgeschwemmt in einem organischen Medium; n-Natriumsulfatlösungen, hergestellt aus 66 und 165 Teilen auf 1 Million; denaturierter Äthylalkohol oder Isopropylalkohol; wasserfreies, chemisch reines Natriumsulfit. Um die Wirksamkeit des Sulfitrestes zu bestimmen, behandelt man eine 25 *ccm*-Probe von bekannter Sulfatkonzentration mit einer gewogenen Menge festem Natriumsulfit und stellt auf den p_H-Wert 8,3 ein, gibt 25 *ccm* des Alkohols zu und titriert mit n-Bariumchloridlösung, bis der Indikator von Gelb nach Rot umschlägt. Wegen der Schwierigkeit, die Sulfitlösung haltbar zu machen, gibt man festes Natriumsulfit zu der zu untersuchenden Lösung an Stelle einer Natriumsulfitlösung. In jedem Fall behandelt man die Untersuchungslösung mit 5000 Teilen Mannitol Teile, je Million, um das Sulfit so lange zu erhalten, bis die Titration ausgeführt ist. Die Verfasser geben eine Tabelle der Wirkung des Sulfits auf die Sulfattitration nach der Tetrahydroxychinonmethode. Tab. I (S. 128) zeigt, daß überschüssiges Sulfit die Tetrahydroxychinonmethode etwas stört. Man konnte 80—90% des in das System eingeführten Sulfits titrieren. Die Verfasser geben eine Schaulinie dieser Analysenergebnisse, die eine rohe Korrektur der Sulfatbestimmung geben kann, wenn die Sulfitkonzentration bekannt ist, indem man das dem Sulfit äquivalente Sulfat von der gesamten Sulfatkonzentration, wie sie durch die Tetrahydroxychinonmethode bestimmt wurde, abzieht. Immerhin kann man genauere und raschere Ergebnisse erhalten, wenn man das Verfahren der Entfernung des Sulfits nach der in der Folge beschriebenen Methode benutzt. Man fand keine Beziehung zwischen der Sulfitkonzentration, wie sie nach der Tetrahydroxychinontitration und dem titrierten Sulfit oder dem durch die Tetrahydroxychinonmethode nicht titrierten Sulfit übrigbleibt. Man bestimmte das Restsulfit nach der Ausführung der Titration jodometrisch. Diese Analysen zeigen starke Abweichungen und die Ergebnisse konnten nicht überzeugen. Die Arbeit war ausgeführt worden, um etwas Licht in den Vorgang zu bringen, durch den das Sulfit

---

Ztschrft. **123**, 362 (1942). — R. T. Sheen und H. L. Kahler, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 206 (1938); vgl. diese Ztschrft. **118**, 223 (1939/40). — Ch. W. Wilson und W. A. Kemper, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 418 (1938). — W. C. Schroeder, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 403 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 282 (1934). — R. T. Sheen, H. L. Kahler und D. C. Cline, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 69 (1937); vgl. diese Ztschrft. **116**, 462 (1939).

die Sulfattitration störte. Man glaubt, daß zwei Vorgänge gleichzeitig verlaufen: a) Ausfallen von Bariumsulfit und b) Oxydation von Sulfit zu Sulfat und darauffolgende Fällung als Bariumsulfat. Beide Vorgänge verlaufen in der Richtung, daß sie hohe Ergebnisse liefern, was mit den durch die Versuche erhaltenen Zahlen übereinstimmt.

Tabelle I (Teile in 1 Million Teilen).

Sulfat vorhanden	Sulfat gefunden	Differenz	Sulfit zugegeben	Sulfit gefunden, titriert %
66	64	— 2	—	—
165	168	+ 3	—	—
165	164	— 1	—	—
66	80	+ 14	18	77,7
66	110	+ 44	55	80,0
66	140	+ 74	92	80,4
66	204	+ 138	168	82,1
165	182	+ 17	19	89,5
165	200	+ 35	39	89,7
165	232	+ 67	78	85,9
165	296	+ 131	157	83,4

NB.! Ein Fehler beim Wägen und in der Reinheit des Natriumsulfits überstieg nicht 2 Teile in 1 Million Teilen, als SO_4 berechnet.

Verfahren zur Ausscheidung des Sulfits: Man behandelt eine Probe von 25 *ccm* mit 1 *ccm* einer etwa 0,5 n-Salzsäure, kocht 2 Min., kühlt ab, neutralisiert mit Natronlauge genau bis zur sauren Phenolphthaleinreaktion, behandelt mit 25 *ccm* Äthyl- oder Isopropylalkohol und ein wenig Tetrahydroxychinonindikator und titriert wie üblich. Die Behandlung mit Salzsäure macht Schwefeldioxyd frei, das während des Kochens entweicht. Die Verdampfung während der kurzen Kochzeit ist so gering, daß eine Wiederherstellung des Volumens nicht nötig ist. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt; sie zeigen,

Vor der Säurebehandlung vorhanden		Nach der Säurebehandlung gefunden	
Sulfat*)	Sulfit*)	Sulfat*)	Sulfit*)
165	149	172	+ 7
165	37	168	+ 3
165	92	170	+ 5
165	244	180	+15

*) Teile in einer Million Teilen.

daß sehr hohe Sulfitzusätze ausgeschieden werden konnten. Die ersten und die letzten Versuche gaben hohe Sulfatergebnisse entsprechend der

geringen Umwandlung von Sulfit in Sulfat, ehe die Salzsäure das Schwefeldioxyd völlig ausgetrieben hatte. Die Zugabe von Mannitol erfolgt, um die Wiederumwandlung des Sulfits zu Sulfat zu verhindern, was aber nicht völlig gelingt. Wo Sulfitreste in Konzentrationen, die normalerweise in Kesselspeisewässern vorkommen, nämlich 0,003—0,005%, auftreten, da ist die Möglichkeit gering, daß das Sulfit sich vor der Austreibung in Sulfat verwandelt, und man erzielt normale Ergebnisse.

Der Verfasser gibt noch einige Winke: Man soll auf einer weißen Unterlage titrieren und von einer Seite her oder von hinten mit einer 50 Watt-Glühlampe beleuchten; man kann die Sichtbarkeit des Endpunktes durch Zusatz von 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung bei Gegenwart von wenig Chloriden oder von 2—3 *ccm* bei Gegenwart größerer Chloridmengen verschärfen, doch muß die Chloridäquivalentkonzentration immer höher bleiben, als dem zugesetzten Silbernitrat entspricht; anderenfalls bildet sich ein Tetrahydroxychinonsilbersalz, das eine stark kirschrote Färbung hat. Entwickelt sich eine solche, so hat man die Titration mit weniger Silbernitrat zu wiederholen. — Grenzen der Bariumchloridtitration: Am ausgeprägtesten tritt der Endpunkt hervor, wenn das Volumen der Bariumchloridlösung auf höchstens 10 *ccm* beschränkt wird. Titrationen, die mehr Bariumchloridlösung erfordern, sollten mit einer kleineren Probe ausgeführt werden, die man mit destilliertem Wasser auf 25 *ccm* verdünnt. Eine Konzentration der $BaCl_2$-Lösung zwischen 1 und 4 *mg* Sulfat je Kubikzentimeter liefert die besten Endpunkte.— Neutralisation der Probe: Um das Verhältnis Wasser zu Alkohol = 1:1 möglichst nahe zu erreichen, wird empfohlen, besonders alkalireiche Kesselwässer mit n-Salzsäure annähernd zu neutralisieren und sie dann mit 0,02 n-Salzsäure oder -Natronlauge auf den p_H-Wert einzustellen. Ausschaltung der Phosphateinwirkung: Die Phosphattoleranz kann bis zu 0,015% als Phosphat durch Verdünnen einer 10 *ccm*-Probe auf 25 *ccm* und darauffolgendes Neutralisieren bis zur gelben Färbung von Bromkresolgrünindikator gesteigert werden. Sulfatbereich: Die am meisten befriedigenden Ergebnisse mit dieser Methode sind erreicht worden, wenn man eine 25 *ccm*-Probe, die 0,2 bis 25 *mg* Sulfat enthielt, anwendete. Die Probe muß bis zu dieser Konzentration verdünnt oder konzentriert werden. Ein höherer Sulfatgehalt kann gleichfalls bestimmt werden, aber der Endpunkt der Titration ist nicht sehr scharf. K. Fresenius.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

Edith Nadler. Lina Keil.

Elementaranalyse. Die direkte Mikrobestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen durch Hydrierung in An-

lehnung an das Verfahren von H. ter Meulen[1]) beschreibt W. R. Kirner[2]). Er arbeitet Analysen von reinen, flüchtigen Verbindungen aus, die Kohlenstoff, Wasserstoff und einen verhältnismäßig geringen Gehalt von Sauerstoff aufweisen.

Es kommt reiner, elektrolytisch gewonnener Wasserstoff zur Verwendung, der aus einem Gasometer unter dem Druck einer 10 *cm* hohen Wassersäule ausströmt; durch einen Präzisionsquetschhahn A (Abb. 15) geht er durch den Druckregler B und hierauf durch das U-Rohr C. Dieses U-Rohr wird vorteilhaft mit einer Mischung von Natronkalk und Ascarit gefüllt; der zweite Schenkel ist mit wasserfreiem Calciumsulfat („drierite") versehen. Dann streicht der Wasserstoff über einen Vorerhitzer D aus

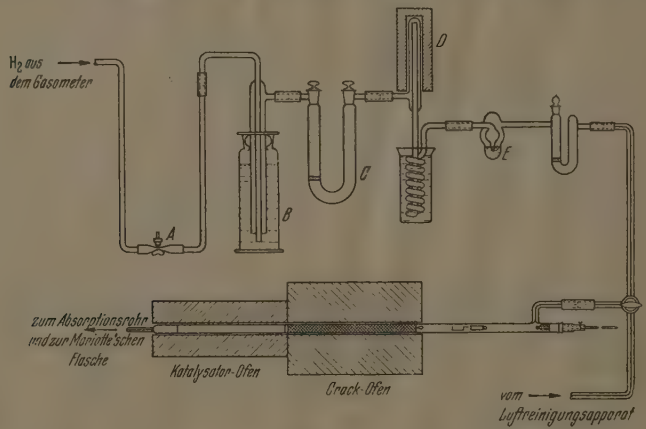


Abb. 15.

Platinasbest, den man elektrisch auf 400° erhitzt, wird hierauf in einer Glasspirale gekühlt und gelangt hierauf in den Blasenzähler E, der mit Kalilauge gefüllt ist. Weiter strömt der Wasserstoff durch ein U-Rohr, das dieselbe Füllung hat wie das große U-Rohr C, und kommt nun über einen Dreiweghahn durch einen Seitenansatz in das Hydrierrohr. Die Verbindungen der bisher beschriebenen Teile des Apparats werden mittels paraffinierter Gummischläuche hergestellt. Beim Verlassen des Hydrierrohres strömen die Gase durch ein mit „drierite" gefülltes Pregl-Mikroabsorptionsrohr und durch ein ebenso gefülltes Schutzröhrchen, hierauf durch die Mariottesche Flasche.

Das Hydrierrohr hat eine Wandstärke von 1 *mm*, einen Innendurchmesser von 8 *mm* und ist 65 *cm* lang; an einem Ende wird eine 3 *cm* lange 1 *mm*-Capillare angeschmolzen. Das Hydrierrohr wird an dem Ende, an dem die Capillare angeschmolzen ist, in einen kleinen elektrischen Ofen

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 118 (1934); Bull. Soc. chim. Belg. [5], **2**, 1692 (1935); vgl. diese Ztschrft. **107**, 209 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 535 (1937).

(Katalysator-Ofen) von 18 *cm* Länge und 7,5 *cm* Durchmesser so eingebaut, daß nur die Capillare herausragt; daran schließt sich ein zweiter, ebenso gebauter Hochtemperatur-Ofen (Crack-Ofen), der 18 *cm* lang ist und 12 *cm* im Durchmesser hat. Der erste Ofen umschließt jenen Teil des Hydrierrohres, das den „methanation"-Katalysator enthält, während der zweite Ofen den Teil des Rohres umgibt, das den „cracking"-Katalysator enthält. Die Proben werden in Platin-Mikroschiffchen gewogen und mittels eines Bunsenbrenners und einer Drahtnetzrolle wie bei der Preglschen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung erhitzt. Die beiden elektrischen Öfen werden durch Schiebewiderstände, die genau eingestellt sind, auf jede gewünschte Temperatur erhitzt.

Die Füllung des Hydrierrohres wird an dem Ende, an dem die Capillare angeschmolzen ist, mit einem Asbestpfropfen begonnen; dieser soll so dicht sein, daß bei 10 *cm* Wasserdruck je Minute 5 *ccm* Wasserstoff durch das Rohr strömen. Diese Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs muß bei völliger Abwesenheit von Luft bestimmt werden, da die Viscositätsunterschiede zwischen diesen beiden Gasen beträchtliche Meßfehler zur Folge haben können. Auf den Pfropfen folgen dann eine 3 *cm* starke Schicht aus zusammengepreßtem Nickeldraht und hierauf drei Stückchen feines Nickeldrahtnetz, um den Katalysator am Durchfallen zu verhindern. Als nächstes kommen 14 *cm* 2%iges Thorium-Nickeloxyd nach W. W. Russell und J. W. Fulton[1]). Die 14 *cm* lange Schicht enthält ungefähr 2,5 *g* der gemischten Oxyde, die nach der Reduktion ungefähr 2 *g* aktives Thorium auf Nickel ergeben. Außerdem sind dieser Schicht zur Erleichterung des Durchströmens der Gase noch Glasstückchen aus einem 1 *mm*-Glasstab von 2—3 *mm* Länge zugemischt. Diese Katalysatorschicht wird durch ein Stückchen Nickeldrahtnetz an ihrem Platz gehalten. Daran schließt sich nun die Füllung für den Crack-Ofen, der lediglich aus einem 17 *cm* langen Nickeldrahtnetz besteht, das durch feinen Nickeldraht in Rollenform gebunden wird; an dem einen Ende ist eine feine Schlinge zur leichteren Entfernung aus dem Rohr angebracht. Diese Nickelrolle wird in der Bunsenflamme oxydiert, in einem Hartglas-Verbrennungsrohr bei Rotglut mit Wasserstoff reduziert und im Wasserstoffstrom abgekühlt; auf dieselbe Art werden die anderen Nickeldrähte und Nickelnetze behandelt.

Das Mikroabsorptionsröhrchen wird mit „drierite" gefüllt, das mittels Wattebäuschchens festgehalten wird.

Zur Vorbereitung der Verbrennung wird mehrere Tage lang Wasserstoff durch das Hydrierrohr geleitet, wobei der Katalysator-Ofen auf 400° erwärmt wird; am letzten Tag wird das Nickeldrahtnetz auch auf 1000° erhitzt, und es werden das Absorptionsröhrchen und die Mariottesche Flasche angeschlossen. Nach mindestens 72stündiger Reduktion des Oxydgemisches werden keine nennenswerten Blindwerte mehr erhalten. Zur Ausführung einer Verbrennung wird nach Anschluß

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 384 (1933); vgl. diese Ztschrft. **107**, 207 (1936).

des Gasometers der Katalysator-Ofen auf 350°, der Crack-Ofen auf 1000° eingestellt, welche Temperaturen nach 1 Stde. erreicht werden. Nach dieser Zeit schließt man das Absorptionsröhrchen und die Mariottesche Flasche an und leitet weitere 30 Min. Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 *ccm* je Minute durch, schaltet dann das Absorptionsröhrchen ab und bringt es an die Waage. Mittels eines Belüftungsapparates, der „drierite" enthält, leitet man 40 *ccm* Luft mit einer Geschwindigkeit von 10 *ccm* je Minute durch, verschließt dann nach dem üblichen Abreiben, läßt verschlossen 10 Min. bei der Waage stehen, bringt das Röhrchen hierauf in die Waage und wägt nach abermals 10 Min. 5 Min. nach Beginn der Durchlüftung des Röhrchens wird die Einwage so in das Hydrierrohr gebracht, daß keine seitliche Erwärmung durch den Crack-Ofen eintreten kann. Der Wasserstoffstrom wird während des Einbringens des Röhrchens derart verstärkt, daß keine Luft in das Rohr eindringen kann. Hinter dem Schiffchen wird ein Pfropfen aus Quarzwolle eingeführt, der relativ fest sitzen soll, um ein Zurückdestillieren der Substanz zu vermeiden. Das Durchleiten des Wasserstoffes wird während der ganzen Wägevorgänge, also insgesamt 30 Min., weiter fortgesetzt, nach welcher Zeit aller in das Rohr etwa eingedrungener Sauerstoff wieder ausgespült ist. Sobald nun das gewogene Absorptionsröhrchen an das Verbrennungsrohr angeschlossen ist, schiebt man das Schiffchen und den Quarzwollestopfen bis 3—4 *cm* vor den Crack-Ofen heran. Man bedient sich hierzu folgender Vorrichtung. Das seitliche Ansatzrohr (Abb. 15 S 130) ist mittels eines Gummistopfens verschlossen; durch diesen Stopfen führt ein Glasrohr, das ungefähr 5 *cm* lang ist, und in diesem Glasrohr steckt ein Glasstab, der mit einem übergezogenen Gummischlauch festgehalten wird. Zur vollkommenen Abdichtung wird dieser Schlauch noch mit einem Kupferdraht festgebunden, den man abnimmt, sobald man den Stab zum Weiterschieben verwendet. Sobald man das Schiffchen an den gewünschten Platz gebracht hat, schaltet man die Mariottesche Flasche an und läßt nun 5 *ccm* Wasserstoff je Minute durch die Apparatur strömen. Das erste Vorrücken des Brenners erfordert 40—50 Min., das zweite 5—10 Min.; während der anschließenden Austreibungsperiode wird die nächste Einwage gemacht. Nach dem Ausfließen von 80 *ccm* Wasser aus der Mariotteschen Flasche, was ungefähr einen Zeitraum von 80 Min. beansprucht, schaltet man das Absorptionsröhrchen ab und macht das Verbrennungsrohr für die nächste Analyse bereit.

Von großer Bedeutung ist die Bestimmung der Blindwerte, die einerseits durch Wasserbildung aus dem Nickelkatalysator, der immer noch etwas Nickeloxyd enthält, andererseits durch eingebrachten Sauerstoff während der verschiedenen Manipulationen mit dem Schiffchen zustande kommen. Diese Blindbestimmungen werden genauestens so ausgeführt wie eine tatsächliche Verbrennung, also auch unter Ausführung aller mit dem Schiffchen notwendigen Handgriffe. Berücksichtigt man die derart erhaltenen Blindwerte bei einer Sauerstoffbestimmung, so erhält man immer zu niedrige Werte, während die von anderen Autoren festgestellten Blindwerte, die ohne Einführung des Schiffchens in das

Verbrennungsrohr gewonnen wurden, anscheinend genau eine Kompensation eines stets erhaltenen Fehlers bringen. In praxi kommt daher ein mehr oder minder empirischer Faktor zur Verwendung, dessen Größe sich nach der Menge des verwendeten Wasserstoffs ergibt, eine Tatsache, die mit den Ergebnissen von J. Lindner und W. Wirth[1]) in Übereinstimmung steht.

Die Analysenresultate sind gut, unter Berücksichtigung des entsprechenden empirischen Faktors, mit einem Durchschnittsfehler von $\pm 0{,}10\%$. Bei einigen Substanzen, z. B. Cholesterin, blieben auf der Nickelspirale geringe Reste unverbrannter Kohle zurück, die gefundenen Sauerstoffwerte sind jedoch gut. Interessanterweise ist die Verbrennung von Zuckern bisher nicht befriedigend ausführbar, ohne daß man für diese Beobachtung eine Erklärung finden konnte. Bemerkenswert ist, daß man bei den Zuckerverbrennungen stets eine sehr schwer zu entfernende Kohle im Verbrennungsrohr findet. Edith Nadler.

Durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs auf 90 *ccm*/Min. und Verminderung der Einwage auf 2—8 *mg* Substanz hat E. Yamaguti[2]) die Elementaranalyse nach Dennstedt dahin vereinfacht, daß das zweite Sauerstoffgefäß nicht erforderlich ist. Die mit Platindrahtstückchen gefüllte Platinröhre hat eine Länge von 70 *mm* und einen Durchmesser von 5 *mm*.

Lina Keil.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Lina Keil.

Stickstoff. *Qualitative Analyse.* Über die Stabilität der Neßler-Reaktion für photometrische Zwecke hat L. Gillo[3]) Versuche angestellt. Infolge der kolloidalen Natur der Färbung erhält man bei Gegenwart von Elektrolyten keine klare Lösung. Man kann jedoch eine Stabilitätszone erreichen, wenn die Konzentration der Natronlauge 0,1 n ist und wenn die Konzentration des Elektrolyten nicht höher als 0,1 n ist. Ferner muß die Ablesung innerhalb 1 Stde. durchgeführt werden. Zusatz eines Schutzkolloids verhütet ebenfalls ein Ausflocken. Auf diese Weise ist die Methode auch auf biologisches Material anwendbar.

Ein neues und einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis des Stickstoffs in organischen Verbindungen hat S. E. Golbreich[4]) angegeben, das auf der Verbrennung der Substanz mit MnO_2 und auf der Identifizierung der entstandenen Stickoxyde mit dem Griess-Ilosvayschen Reagens[5]) beruht. In einem Porzellanmörser werden 10—50 *mg* der zu untersuchenden Probe mit 0,4—0,5 *g* Braunstein gut verrieben. Die Mischung füllt man in ein Reagensglas, das mit

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **120**, 117 (1940). — [2]) Mem. Fac. Sci. Eng. Waseda Univ. Nr. 12, 119 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1453 (1938). — [3]) Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 1117 (1939); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 250 (1941). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1135 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1646 (1938). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **33**, 223 (1894).

einer mit 25—30 *ccm* Wasser beschickten Waschflasche verbunden ist. Dann saugt man mit einer Wasserstrahlpumpe an und verbrennt die Substanz durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner in ½—1 Min. Bei positiver Reaktion auf NO_2-Ionen erhält man mit dem Griess-Ilosvayschen Reagens eine rote Färbung der Flüssigkeit oder eine braune Fällung. Bei jeder Ausführung ist ein Blindversuch erforderlich. Zusatz von Zucker (20—50 *mg*) erhöht die Empfindlichkeit der Reaktion. Das Verfahren ist für Mono-, Di- und Trinitroverbindungen geeignet.

Quantitative Analyse. Über die Verwendung und Eignung von Katalysatoren bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl liegen verschiedene Veröffentlichungen vor. So stellten z. B. T. Nagoshi und I. Nakagawa[1]) durch vergleichende Versuche fest, daß die Wirkung von 0,2 *g* Quecksilberoxyd, 0,5 *g* Kupfersulfat und 0,05 *g* Selen als Katalysator beim Kjeldahlaufschluß gleich ist. Dagegen ist die Dauer des Aufschlusses bei den genannten Katalysatoren verschieden. Sie schwankt zwischen 45—60, 120—140 und 80—100 Min. C. S. Piper[2]) kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu einem anderen Ergebnis. Er findet bei seinen Stickstoffbestimmungen eine größere Überlegenheit von Selen gegenüber Kupfersulfat. Mit einem geeigneten Aufschlußmittel arbeiten W. C. Campbell und Marion I. Hanna[3]). Dieses besteht aus einer Lösung von 1 *g* Kupfersulfat und 1 *g* Selendioxyd in einem Gemisch von 3 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Phosphorsäure. Das Aufschlußmittel wird hergestellt durch Erwärmen der Salze in zwei Hälften des Säuregemisches und durch Aufkochen der Lösung nach dem Zusammenschütten. Ohne Einfluß ist etwa ausfallendes Kupferselenat. Das Ende des Aufschlusses wird durch die klare hellblaue Färbung der Lösung angezeigt. Bei Mikrobestimmungen wird das Kupfer-Selen-Säuregemisch auf das Doppelte verdünnt. 20 *ccm* der Aufschlußmischung genügen zum Aufschließen von 0,6 *g* Casein in 11 Min., 5 *ccm* Urin in 7—11 Min. und 1 *ccm* Serum in 7 Min.

Die von A. E. Beet und D. G. Furzey[4]) angegebene Methode zum Aufschluß der Substanz unter Verwendung eines Katalysators hat L. Palfray[5]) nachgeprüft und als geeignet eine Mischung der feinpulverisierten Bestandteile, bestehend aus 1,32 Teilen Kaliumsulfat, 5 Teilen Quecksilbersulfat und 1 Teil Selen, empfohlen. 10 *g* der Mischung, versetzt mit 20 *ccm* konz. Schwefelsäure, sind zum Aufschluß von 1 *g* Probe erforderlich. Die Flüssigkeit wird nach 15 Min. langem Kochen klar hellgelb. Längeres Kochen ist im Hinblick auf Ammoniakverluste zu vermeiden.

Zur Erzielung einer schnellen Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl im Betrieb, z. B. bei der Calcium-

---

[1]) Journ. Sci. Soil Manure, Japan **11**, 438 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 130 (1938). — [2]) Austral. chem. Inst. Journ. Proc. **5**, 312 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 197 (1939). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **119**, 1 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2160 (1938). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 108 T (1936); vg. diese Zt-chrft. **112**, 371 (1938). — [5]) Documentat. sci. **6**, 305 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4086 (1938).

cyanamid-Fabrikation, haben C. Rocchi und R. del Monte[1]) die stickstoffhaltige Substanz mit 250 *ccm* konz. Kali- oder Natronlauge in einem Autoklaven unter Druck behandelt. Hierbei wird der Stickstoff quantitativ in Ammoniak übergeführt. Nach dem Öffnen eines Ventils, das in einen Erlenmeyerkolben führt, fängt man das entweichende Ammoniak mit Säure auf. In 35—40 Min. ist eine Bestimmung beendet. Auch Harnstoff, Thioharnstoff, Harnsäure und Coffein lassen sich auf diese Weise bestimmen. Bei Purinderivaten ist Kaliumpermanganat als Katalysator erforderlich.

Nach Angaben von R. Lechner und M. Roß[2]) gehen bei der Destillation mit Zinkspänen mit reiner Natronlauge keine alkalischen Stoffe in die Vorlage über. Wahrscheinlich ist die bei der Destillation übergegangene Substanz zerstäubte Lauge.

Durch Einleiten von Wasserdampf erhitzt L. A. Ynalvez[3]) indirekt die Aufschlußlösung. Ferner läßt er konzentrierte Lauge zufließen.

Für die Bestimmung des Stickstoffs hat H. Lecoq[4]) eine Apparatur zur Erhitzung der zu untersuchenden Lösung in einem Dampfbad empfohlen. Dadurch wird eine gleichmäßige Destillation von Ammoniak erreicht. Die Titration wird mit 0,01 n-Schwefelsäure unter Verwendung von 2 Tropfen Methylrotlösung oder Bromkresol ausgeführt.

Eine bromometrische Bestimmung des Ammoniaks führt Th. A. G. Haanappel[5]) aus. Hierzu pipettiert man in einen Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen zu der NH_3-Sulfatlösung 20 *ccm* Pufferlösung und 25 *ccm* Bromlösung. Die Pufferlösung wird hergestellt durch Auflösen von 4 *g* Borax und 4 *g* Borsäure in 100 *ccm* Wasser, die Bromlösung aus einer 0,1 n-Hypobromitlösung (50 *ccm* 0,2 n-$KBrO_3$-Lösung und 5 *ccm* 4 n-HBr-Lösung. Nach 6 Stdn. langem Stehen wird mit 6 *ccm* 4 n-Natronlauge versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt). Der Bromüberschuß wird nach 15 Min. langem Stehen durch Zufügen von 10 *ccm* n-KJ-Lösung und 5 *ccm* 4 n-Salzsäure und Titration mit 0,1 n-Thiosulfatlösung ermittelt. Ein Blindversuch ist auszuführen. Die Differenz gegenüber dem Blindversuch gibt für je 1 *ccm* 1,4—3 *mg* Stickstoff an. Für die Kjeldahlbestimmung wird die Flüssigkeit mit 30%iger Natronlauge gegen 2 Tropfen wäßrige Methylrotlösung neutralisiert und dann wie oben weiter behandelt. Sulfate stören die Bestimmung nicht, dagegen Kupfer und Quecksilber. Die Verbrennung ist deshalb mit Wasserstoffsuperoxyd auszuführen.

Die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in Di- und Trinitronaphthalin durch Reduktion mit Zink liefert nach Thérèse Jullig und J. Barbière[6]) bei Trinitronaphthalin im Gegen-

[1]) Chim. e Ind. (Milano) **20**, 546 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2650 (1939). — [2]) Ztschrft. f. Spiritusind. **63**, 243 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 250 (1941). — [3]) Philippine Agriculturist **26**, 823 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 130 (1938). — [4]) Bull. Soc. Chim. biol. **22**, 112 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 86 (1941). — [5]) Pharm. Weekbl. **75**, 570 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 732 (1938). — [6]) Mém. Poudres **27**, 127 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1213 (1939).

satz zu Dinitronaphthalin zu kleine Werte. Ebenso fallen die Werte bei der Reduktion mit Titantrichlorid nach dem Verfahren von E. Knecht und Eva Hibbert[1]) für Dinitronaphthalin zu niedrig aus. Reduktion der Nitrogruppen mit Phosphorjodid in Gegenwart von Wasser nach Chenol[2]) führt bei Trinitronaphthalin zu relativ guten Werten.

Nach A. Lecco und L. Lilic[3]) erhält man bei der Bestimmung des Stickstoffs in Pikrinsäure durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nach der Methode von F. Utz[4]) in der Regel Werte, die um 2,5% niedriger sind als die nach Kjeldahl-Williams[5]) erhaltenen. Bei der Anwendung des Verfahrens auf andere organische N-Verbindungen, wie z. B. m-Dinitrobenzol, symm. Trinitrobenzol, α- und γ-Dinitrophenol, fallen die Werte teils zu niedrig aus.

Durch Anwendung eines großen Katalysatorüberschusses beseitigt P. M. Heertjes[6]) die Nachteile der Stickstoff-Bestimmung nach H. ter Meulen[7]) bei hochnitrierten Stoffen. 1 *g* mit 10% Thoriumoxyd aktiviertes Nickel wird für 10 *mg* Substanz verwendet, die mit einigen Tropfen eines geeigneten Lösungsmittels im Schiffchen gelöst werden und die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in feiner Verteilung auf der Oberfläche des Katalysators haften. Ferner schlägt Heertjes vor, zur Vermeidung von zu niedrigen Werten während der Analyse langsam zu erhitzen (1 Stde. bei 100°) und allmählich stärker bis zur Entwicklung von Ammoniak. Eine Bestimmung dauert ungefähr 3—3½ Stdn. . Lina Keil.

Halogene. Bei der Bestimmung des Halogens in organischen Substanzen bringt J. K. Sanchez[8]) die Substanz (20 *mg*) mit Permanganat (0,8 *g*) und Bimssteinpulver (0,25—3 *g*) in ein einseitig offenes Glasrohr (Länge 12 *cm*, Durchmesser 1,5 *cm*, Dicke 1 *mm*). Nach dem Zuschmelzen erhitzt er das Rohr 2½ Stdn. kräftig mit einem Bunsenbrenner in einem kupfernen Mantel in horizontaler Lage. Durch kräftiges Schütteln wird das Rohr, das nach dem Erkalten in eine Flasche mit 20 *ccm* destilliertem Wasser gebracht wird, zertrümmert. Dann spült man den Inhalt in ein Becherglas, erhitzt und zersetzt das Permanganat mit Wasserstoffsuperoxyd. Nach dem Filtrieren wird das Halogen nach der üblichen Methode bestimmt.

Für die gleichzeitige Bestimmung von Chlor, Stickstoff und Arsen in Organoarsenverbindungen empfiehlt H. N. Das-Gupta[9]) die Erhitzung der Substanz mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure, Kaliumsulfat und Selen als Katalysator. Hierbei wird die Substanz unter Entwicklung von HCl und $SeCl_4$ zersetzt, die in alkalischem

---

[1]) New Reduction Methods in Volumetric Analysis, 2. Aufl., S. 95 (1925). — [2]) Mém. Poudres **8**, 37 (1895). — [3]) Bull. Soc. chim. Royaume Jugoslavie **8**, 77 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3366 (1938). — [4]) Diese Ztschrft. **47**, 140 (1908). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **47**, 140 (1908). — [6]) Chem. Weekbl. **34**, 827 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2028 (1938). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **67**, 415 (1925/26). — [8]) Journ. Pharm. Chim. **8**, 27 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4508 (1938). — [9]) Journ. Indian. Chem. Soc. **14**, 358 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1170 (1938).

Wasserstoffperoxyd quantitativ absorbiert werden, während Arsen und Stickstoff durch das Schwefelsäuregemisch zurückgehalten werden. Will man das Chlor gravimetrisch bestimmen, so ist es zweckmäßig, Selen mit $NaHSO_3$ auszufällen. Das gebildete Ammoniak wird nach Alkalisierung übergetrieben und bestimmt, Arsen mit $NaHSO_3$ zur dreiwertigen Stufe reduziert und nach dem Entfernen des Selens jodometrisch bestimmt. Brom und Jod können auf diese Weise nicht bestimmt werden.

Lina Keil.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Hänel.

Korrosion. Über die Vereinheitlichung und Normung auf dem Gebiete der Korrosionsprüfung berichtet M. Werner[1]). Nachdem bereits 1930 das erste Normenblatt DIN DVM 3210 für einen Sonderfall der Korrosion, nämlich den Rostgrad bei Anstrichfarben, erschienen war, begann die eigentliche Normung mit dem Blatt DIN 4850, das zunächst allgemeine Richtlinien für die Versuchsausführung aufstellte. Da die Betriebsbedingungen im Laboratoriumsversuch fast nie nachzuahmen sind, ist eine richtige Bewertung nur dann möglich, wenn man für jeden Versuch ein Vergleichsmaterial heranzieht, dessen Betriebsbewährung bekannt ist. Das Normblatt schreibt deswegen vor, daß jeder Korrosionsversuch als Vergleichsversuch durchzuführen ist. Vorschriften darüber, ob und wie oft das angreifende Mittel zu erneuern ist, fehlen. — In dem Blatt DIN 4851 werden die Maßeinheiten für die Korrosion angegeben. Damit verschwindet endlich die unzweckmäßige Angabe der Korrosion als prozentualer Gewichtsverlust ohne Berücksichtigung der Oberfläche. Die gewählte konstruktive Maßeinheit ist von der Oberflächenausdehnung unabhängig geworden und berücksichtigt nur die Tiefenwirkung.

Trotz aller Bedenken gegen die Benutzung von Schnellmethoden zwang das starke Anwachsen der als korrosionsbeständig angebotenen Materialien zur Normung eines Verfahrens, das bei der Übertragung auf den Betrieb keine ernstlichen Rückschläge mit sich bringt. Dieser Forderung versucht der Normblattentwurf 4852 gerecht zu werden, indem der sogenannte Kochversuch, der durch Erhöhung der Temperatur die Reaktion beschleunigen und den Sauerstoff auf einfache Weise fernhalten soll, genormt wird. In den Anwendungsgrenzen eines Vergleichsversuches hat der Kochversuch als Schnellmethode an den verschiedensten Stellen hervorragende Dienste geleistet. — Ein weiterer Entwurf DIN 4853 soll die Prüfung von Leichtmetallen auf Seeklima- und Seewasserbeständigkeit vereinheitlichen. Die verschiedenen vorgeschlagenen Prüfarten sind ausgesprochene Schnell-

[1]) Chem. Fabrik **11**, 436 (1938).

methoden, die nach den Angaben der zuständigen Laboratorien Ergebnisse liefern, die mit denen der Naturversuche genügende Übereinstimmung besitzen. Wesentlich an dem Entwurf ist, daß die Beurteilung nicht mehr aus dem Gewichtsverlust, sondern nur aus mechanischen und metallographischen Untersuchungen hergeleitet wird. Obwohl diese Art der Korrosionsbeurteilung befremden mag, hat sie bei der Prüfung anderer durch die Korrosion beeinflußter Eigenschaften immer mehr an Bedeutung gewonnen. Es wird eine Aufgabe der Zukunft sein, die Normung der Prüfung auf ganz bestimmte Eigenschaften, deren Theorie genügend geklärt ist, anzustreben. — Am reifsten zur Normung dürfte die Prüfung auf kaustische Sprödigkeit und die Prüfung der austenitischen Stähle auf Kornzerfall sein. Beim Zunderungsversuch, der ebenfalls normungsreif sein kann, wird wahrscheinlich nur der Vergleichsversuch zu befriedigenden und in den Betrieb übertragbaren Ergebnissen führen. — Die korrosive Wirkung des Sauerstoffs wird nicht genügend beachtet. Die Annahme, die Wasserkorrosion könne allein durch Erhöhung des p_H-Wertes vermieden werden, ist falsch. Auch das Verhalten von Kupfer gegen Schwefel- und Salzsäure zeigt, daß die Anwesenheit geringer Mengen von Sauerstoff die weitaus meisten Korrosionsvorgänge wesentlich beeinflußt. Wenn auch die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Bestimmung der korrosiven Wirkung des Sauerstoffs erhebliche Schwierigkeiten machen wird, darf doch nicht übersehen werden, daß ihm größte Bedeutung zukommt. Ein weiteres Gebiet, auf dem die Ausarbeitung neuer Prüfverfahren und möglicherweise auch deren Normung wünschenswert erscheint, ist das der hohen Drucke und Temperaturen, insbesondere für den Dampfbetrieb. Hier wird meistens mit alkalischem Wasser oder Dampf aus solchem gearbeitet. Korrosionsschäden aller Art sind dadurch möglich. Häufig bildet sich ein thermo-elektrochemisches Element, bei dem die heißeste Stelle eines Metalles gegenüber kälteren Wandteilen zur unedlen Elektrode wird und infolgedessen bis zur Lochbildung korrodiert. Für solche und ähnlich gelagerte Korrosionsfälle wird eine prophylaktische Schnellmethode nur elektrochemischer Art sein können, deren Normung nicht leicht sein wird.

Für die Bestimmung der Dichte und der Auflagestärke von korrosionsschützenden Überzügen beschreibt A. Vollmer[1]) einige neue Verfahren. Für Eisen als Grundstoff und Überzüge aus edleren Metallen als Eisen, z. B. Kupfer, Messing, Zinn und Mischzinn, ist die Verwendung des Ferroxyl-Indikators sehr verbreitet, für den eine neue einfache Zusammensetzung ermittelt wurde. Er wird zweckmäßig hergestellt aus 4% Gelatine („Marke Golddruck"), 1% KaliumeisenIII-cyanid und 95% destilliertem Wasser. Durch die Verwendung der bestimmten Gelatineart ist ein p_H-Wert des Indikators von 6—6,5 gewährleistet. Der Indikator wird bei 30° in das Gefäß eingebracht; nach 12stündiger Einwirkung bei Zimmertemperatur ist die Prüfung abgeschlossen. — Für die Beurteilung überzogener Drähte verwendet man ein etwa 1,2 m langes zwischen Glashäkchen gespanntes

[1]) Chem. Fabrik **11**, 465 (1938).

Probestück in einem 15 *mm*-Glasrohr. Die Wertung der Prüfung erfolgt innerhalb der 1 *m*-Grenze durch Auszählung der vorhandenen Poren je Quadratzentimeter. Zinnschichten, die bis 3 Poren je Quadratzentimeter enthalten, sind als gut, solche mit bis 12 Poren je Quadratzentimeter als mittelmäßig, solche mit über 12 Poren je Quadratzentimeter als schlecht zu bezeichnen. — Für Eisen als Grundwerkstoff und Überzüge aus unedleren Metallen erfolgt die Prüfung nach dem Verfahren von G. Garre[1]) in der Weise, daß der Prüfkörper als Anode in einem Elektrolyten geschaltet wird, der 40 *g* KaliumeisenII-cyanid und 2 *g* Magnesiumsulfat in 1 *l* destilliertem Wasser enthält. Als Stromquelle dient ein Akkumulator oder eine Taschenlampenbatterie, als Kathode kann Zink oder verzinktes Material benutzt werden. Die Einwirkungszeit beträgt etwa 3 Min. Eine ähnliche Prüfung auf Poren durch anodische Polarisation wurde von L. Kenworthy[2]) angegeben. Hiernach verwendet man einen Elektrolyten aus 60 *g* Natriumchlorid, 6 *g* KaliumeisenII-cyanid, 30 *g* Agar-Agar und 300 *ccm* Alkohol im Liter.

Für Eisen als Grundwerkstoff und Phosphatschichten als Überzug lassen sich die Undichtigkeiten rasch als festhaftende Blaufärbung nachweisen, wenn man den Prüfkörper 10—30 Sek. in eine Lösung taucht, die 1% KaliumeisenIII-cyanid, 3% Natriumchlorid, 96% destilliertes Wasser und 2 *ccm* 3%iges Wasserstoffperoxyd enthält. Für die Herstellung dieser Prüflösung wird empfohlen, chemisch reines KaliumeisenIII-cyanid zu verwenden und den Indikator erst kurz vor der Untersuchung anzusetzen.

Bei Kupfer als Grundwerkstoff und Überzügen aus Zinn arbeitet man zur Feststellung der Poren nach dem Verfahren von E. Schürmann und H. Blumenthal[3]), das allerdings den Nachteil besitzt, daß über die Größe und die Verteilung der Poren keine Angaben erhalten werden. Zur Beseitigung dieses Nachteils wird ein Zusatz von 3% konz. Ammoniaklösung zu dem beschriebenen Ferroxyl-Indikator empfohlen, wodurch erreicht wird, daß die Poren im Zinnüberzug sichtbar gemacht werden. Diese Prüfmethode eignet sich auch zur Porenprüfung von Zinnüberzügen auf Messing.

Oxydierte Deckschichten auf Leichtmetallen werden geprüft, indem man aus wäßrigen Lösungen von Azofarbstoffen elektrophoretisch Farbkörper in fester Form in den Poren abscheidet. Da es je nach der Auswahl der Farbkörper möglich ist, verschiedene Farbabscheidungen vorzunehmen, ist die Methode auch für gefärbte Eloxalüberzüge geeignet. Die Proben werden anodisch bei einer Spannung von 20—60 Volt in die Lösung eingebracht; die Prüfdauer beträgt nur 15 Sek.

Da die Bestimmung der Schichtdicke zur Beurteilung der korrosionsschützenden Wirkung von Metallüberzügen wichtig ist, wurden die bisher gebräuchlichen gravimetrischen Verfahren nachgeprüft und weiter entwickelt. Zur Prüfung galvanischer Verzinkungen eignet

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 230 (1936). — [2]) Journ. Inst. Metals **61**, 225 (1937). — [3]) Elektrotechn. Ztschrft. **48**, 1295 (1927).

sich die Methode von O. Bauer[1]) sehr gut. Inwieweit ihre Genauigkeit aber für feuerverzinktes Material zutrifft, konnte infolge der Ungleichmäßigkeit solcher Überzüge und der Abscheidung eines starken Arsenfilms nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu diesem Verfahren und den Methoden nach S. G. Clarke[2]) oder C. J. Wernlund[3]) und der Preece-Methode[4]) wird bei einer neu entwickelten Arbeitsweise ein alkalisches Lösungsmittel verwendet, wodurch Gewähr geboten ist, daß das Grundmetall Eisen nicht angegriffen wird und das Ablösen der Überzugsmetalle ohne wesentliche Gasentwicklung erfolgt. Gegen eine diffuse Lichtquelle gesehen, ist der Lösungsvorgang dadurch genau zu verfolgen, daß Schlieren an den Wandungen der Probe heruntergleiten und zu Boden sinken. Die Auflösungsgeschwindigkeit in dem neu entwickelten alkalischen Lösungsmittel[5]), das Lösungsmittel Nr. 2 genannt wird, beträgt bei etwa 60° und 100 *qcm* Oberfläche 0,45 *g* in 5 Min. Die Auflagestärke wird durch die Gewichtsdifferenz bestimmt.

Auch die Prüfung von Kupferüberzügen, die bisher nach der Nitritmethode[6]) oder dem Ammoniumpersulfatverfahren[7]) erfolgte, kann mit Hilfe des Lösungsmittels Nr. 2 vorgenommen werden. Die Lösungsgeschwindigkeit von Kupfer beträgt bei etwa 60° je 100 *qcm* Oberfläche 1,0 *g* in 5 Min. Der Anwendungsbereich schließt auch die Legierungen des Kupfers, z. B. Messing, Tombak, Bronze und Neusilber ein, doch ist die Geschwindigkeit der Auflösung wesentlich abhängig von der Zusammensetzung der Legierungen.

Die Bestimmung des Zinnüberzuges auf Eisenblechen über das Sulfid garantiert zwar sichere Werte, ist aber äußerst zeitraubend. Die titrimetrische Methode nach K. Heuberger[8]) liefert gute Werte; schneller kommt man jedoch mit einer neuen Methode durch Verwendung des Lösungsmittels Nr. 1 zum Ziel, indem man die Metallauflage mit dem neuen Metall-Lösungsmittel ablöst und aus der Gewichtsdifferenz bestimmt. Die Temperatur des Bades soll hierbei 70—75° betragen. Bei Verzinnungen, die im Schmelzfluß mit dem Grundmetall Eisen legiert wurden, löst sich nur das Zinnmetall ab, während die legierte Zwischenschicht, deren Zinngehalt nach den bekannten analytischen Methoden bestimmt werden kann, praktisch unangegriffen bleibt. Versuche an 0,23 *mm* starken Weißblechen verschiedener Herkunft mit einer Zinnauflage von 1,9—2,0 *mg* je Quadratzentimeter zeigten, daß der Zinngehalt der legierten Schicht in allen Fällen zwischen 0,39 und 0,40 *mg* je Quadratzentimeter schwankte; bei feuerverzinnten Stahldrähten wurden 0,071—0,076 *mg* legiertes Zinn je Quadratzentimeter ermittelt. Die Gesamtzinnbestimmung läßt sich somit unter Berücksichtigung des

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **55**, 601 (1916). — [2]) Galvano 1935, Nr. 40. — [3]) Metal-Ind. New York **23**, 13 (1925). — [4]) J. Feiser, Chem. Ztg. **56**, 831 (1932). — [5]) Die hier sowie nachfolgend beschriebenen neuen Lösungsmittel Nr. 1, 2 und 3 liefert gebrauchsfertig die Firma Zoberbier, Berlin N 65, Chausseestraße 88. — [6]) H. Koelsch, diese Ztschrft. **60**, 240 (1921). — [7]) E. Schürmann und H. Blumenthal, a. a. O. — [8]) Chem. Ztg. **53**, 788 (1929).

in einer bestimmten Größenordnung liegenden Wertes des Legierungzinns nach der beschriebenen Weise in etwa 15 Min. durchführen.

Für die Bestimmung von Zinnüberzügen auf Kupfer scheidet die Verwendung des neuen Zinnlösungsmittels Nr. 1 wegen des edleren Kupferpotentials aus. Als brauchbar hat sich das von E. Schürmann und H. Blumenthal[1]) entwickelte Verfahren erwiesen, das mit einem Abbeizmittel aus 10 *g* EisenIII-ammoniumsulfat, 5 *ccm* konz. Schwefelsäure und 2,5 *ccm* konz. Phosphorsäure je 100 *ccm* arbeitet. Auch zur Bestimmung von Bleiüberzügen wurde ein neues Lösungsmittel, Lösungsmittel Nr. 3, entwickelt. Es besitzt mit 1,5 *g* je 100 *qcm* in 5 Min. eine besonders große Lösungsgeschwindigkeit.

Die Untersuchung mehrfach plattierter Werkstoffe erfolgt mit den neuen Metall-Lösungsmitteln sinngemäß stufenweise in kürzester Zeit.

Den Einfluß von Schwefel und Schwefelverbindungen in Erdölprodukten auf gewisse Korrosionsteste haben L. M. Henderson, M. S. Agruss und G. W. Ayers[2]) untersucht. Es wurden drei Spezialerdölprodukte, die ausnahmslos weder freien Schwefel noch Mercaptane enthielten und deren Gehalt an anderem gebundenen Schwefel zwischen 0,010 und 0,034% schwankte, mit freiem Schwefel oder organischen Schwefelverbindungen versetzt, so daß sie den für marktgängige Produkte erlaubten Höchstgehalt an Schwefel von 0,5% enthielten. Mit diesen vorbereiteten Lösungen wurden der Destillations-Korrosionstest sowie der Kupferstreifen-Korrosionstest und die Empfindlichkeit des Doktortestes[3]) geprüft. Zur Ausführung des Destillations-Korrosionstestes wurde in einem Kolben, der 100 *ccm* des zu untersuchenden Materials enthielt, ein hochglanzpolierter Kupferstreifen von $7{,}6 \times 1{,}27$ *cm* annähernd horizontal angebracht, jedoch so, daß der Streifen zum Schluß der Destillation mit dem einen Ende in den Rückstand taucht. Die Destillation selbst wurde nach den Richtlinien der American Society for Testing Materials (ASTM) D 86—38 ausgeführt. Nach Beendigung der Destillation und nach dem Abkühlen wurde der Streifen aus dem Kolben entfernt und untersucht. In den geprüften Fällen erwies sich der Destillations-Korrosionstest abhängig 1. von dem Siedepunkt der Schwefelverbindung in bezug auf den Siedebereich und den Siedeendpunkt des Lösungsmittels und 2. von der Beständigkeit der Schwefelverbindung bei mäßig hoher Temperatur. Weiterhin ist in vielen Fällen die Menge der angewendeten Schwefelverbindungen von Bedeutung. Da die Mercaptane infolge ihres Zerfalles in Olefine, Schwefelwasserstoff und andere Verbindungen bei mäßig hoher Temperatur zu den sehr unbeständigen Substanzen zu rechnen sind, ist die durch sie verursachte Korrosion um so größer, je höher das angewendete als Lösungsmittel dienende Erdölprodukt siedet. Mercaptane mit sehr niedrigem Siedepunkt destillieren über, ohne wesentliche Korrosion zu verursachen. Phenylmercaptan ist beständiger als die aliphatischen Mercaptane

[1]) a. a. O. — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 1 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 2256 (1940). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 151 (1932).

und verursacht infolgedessen ebenfalls nur geringe Korrosion. Da aliphatische Thioäther wesentlich hitzebeständiger sind als die entsprechenden Mercaptane, verursachen sie eine geringere Korrosion. Die Disulfide sind bei mäßig hoher Temperatur in Erdölprodukten beständig; sobald sie jedoch zersetzt werden, entstehen Produkte mit sehr hoher korrosiver Wirkung. Destillieren die Disulfide über, so tritt auch hierbei keine Korrosion auf. Die Wirkung von freiem Schwefel ist sehr groß; bereits 0,0001% Schwefel ruft Korrosion hervor. In nahezu allen Fällen, in denen der Metallstreifen beim Destillations-Korrosionstest korrodiert war, konnten im Destillationsrückstand Mercaptane und freier Schwefel nachgewiesen werden.

Der Kupferstreifen-Korrosionstest wurde bei 50° in 3 Stdn. ausgeführt. Die Versuche ergaben, daß ein Gehalt von 0,003—0,004% freien Schwefels das Kupfer gerade noch korrodiert; 0,05% freier Schwefel rufen bereits starke Korrosion hervor. Bei Zusatz von organischen Schwefelverbindungen in Mengen, die einem Schwefelgehalt von 0,05% im Erdölprodukt entsprechen, zeigten fast alle Mercaptane, die Disulfide, das Thiophen und das n-Butylsulfon keine Korrosion. Bei Ausdehnung der Versuche auf einige Tage wurde der Kupferstreifen matt oder grau; Anwesenheit von Mercaptan führte zu wolkig trüben Lösungen.

Bei der Prüfung der Empfindlichkeit des Doktortestes zeigt sich für alle Mercaptane praktisch die gleiche Empfindlichkeit von 0,0001 bis 0,0006% Mercaptanschwefel. Eine Ausnahme macht nur das Phenylmercaptan, das sehr langsam reagiert und eine Empfindlichkeit von 0,001% Mercaptanschwefel zeigt.

Zur Ausführung der oxydischen Kochsalzprobe nach Mylius machen H. Röhrig und K. Geier[1]) wichtige Ergänzungen. Die auf der Bestimmung des eingetretenen Metallverlustes beruhende Kochsalzprobe nach F. und W. Mylius[2]) liefert je nach Art und Weise der Entfernung der oxydischen Korrosionsprodukte sehr verschiedene Resultate. Um eine Verfälschung der durch den Kochsalztest erhaltenen Ergebnisse zu vermeiden, müssen grundsätzliche Änderungen des Verfahrens vorgenommen werden.

Zur Ermittlung der Größe der durch unsachgemäße Reinigung verursachten Gewichtsverluste wurden an Reinaluminium und an Legierungen aus Aluminium-Kupfer-Magnesium, aus Aluminium-Magnesium sowie aus Aluminium-Magnesium-Mangan, Aluminium-Mangan, Aluminium-Magnesium-Silicium und endlich aus Aluminium-Magnesium-Zink durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben, daß es bei Ersatz der von Mylius vorgeschlagenen mechanischen Entfernung der Oxydationsprodukte von der aus der Kochsalzlösung entnommenen Probe durch eine chemische Behandlung empfehlenswert ist, die Temperatur der Salpetersäure auf 20° zu halten. Voraussetzung für eine wirkungsvolle Reinigung ist, daß diese unmittelbar im Anschluß an die Oxydationsbehandlung durchgeführt wird.

[1]) Korros. u. Metallschutz **14**, 17 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 169 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **66**, 117 (1925).

Einen Beitrag zur Bestimmung des Schlackenangriffs nach dem Tiegelverfahren gibt O. Bartsch[1]). Die Vorschriften zur Ausführung des genormten Prüfverfahrens für die Bestimmung der Verschlackungsbeständigkeit nach dem Normblatt DIN 1069 A enthält keine Angaben über die Erhitzungsgeschwindigkeit des mit der pulverisierten Schlacke gefüllten Tiegels bis zur vereinbarten Prüftemperatur. Stark angreifende Schlacken können aber schon während des Erhitzungsvorganges einen erheblichen Anteil des Tiegels auflösen, so daß zu Beginn der eigentlichen Prüfung eine wesentlich veränderte Schlacke vorliegt.

Um zu ermitteln, wie stark diese mehr oder minder große Sättigung der Schlacke mit feuerfestem Stoff deren Angriffsvermögen beeinflußt, wurde je eine Probe der gleichen Schlacke in einem Sinterkorundtiegel, der von der Schlacke praktisch nicht angegriffen wird, und in einem Schamottetiegel gemeinsam auf die Angriffstemperatur von 1370° erhitzt. Die nach dieser Vorbehandlung noch vorhandene Angriffsfähigkeit wurde durch Eintauchen von Prüfstäben aus feuerfestem Material mit quadratischem Querschnitt in die beiden Tiegel, Herausziehen der Stäbe nach einer bestimmten Einwirkungsdauer und Ausmessen des Querschnittverlustes der Stäbe ermittelt. Der Versuch ergab, daß stark angreifende Schlacken im Sinterkorundtiegel über 10mal stärker angreifen können als im Schamottetiegel und daß die Reihenfolge des Angriffsvermögens verschiedener Schlacken im Schamottetiegel eine andere sein kann als im Sinterkorundtiegel. Das Prüfverfahren nach DIN 1069 A bedarf also einer Ergänzung zum mindesten durch Festlegung einer bestimmten Anheizdauer, da ohne diese Vereinbarung die Ergebnisse überhaupt nicht reproduzierbar sind. Aber auch dann kann diese Methode, wenigstens bei stark angreifenden Schlacken, nur Werte liefern, die sich auf stark mit feuerfestem Material angereicherte Schlacke beziehen, ein Fall, der in der Praxis nur dann gegeben ist, wenn die Schlacke vom feuerfesten Material nicht abfließen kann.

Eine Nachprüfung des Zusammenhanges zwischen Viscosität und Schlackenangriff ergab, daß der besonders bei der Temperaturabhängigkeit deutlich vorhandene Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen überlagert wird von dem Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Schlacken. Ein Ersatz der Schlackenangriffsprüfung durch Viscositätsmessung ist daher nicht möglich.

Die Prüfung von Anstrichen auf Wetterbeständigkeit macht A. V. Blom[2]) zum Gegenstand einer Untersuchung. Die Schnellprüfung als alleinige Grundlage zur Beurteilung von Anstrichstoffen wurde nahezu überall verlassen und durch eine Bewitterung ergänzt. Diese Bewitterungsversuche werden heute übereinstimmend so durchgeführt, daß man zweimal geknickte Bleche unter einer Neigung von 45° gegen Süden aufstellt. Der Bewertungsmaßstab der Bewitterungsversuche ist aber noch recht uneinheitlich. Die in Deutschland einge-

[1]) Ber. deutsch. keram. Ges. **19**, 413 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110, I**, 221 (1939). — [2]) Farben-Ztg. **43**, 391 (1938).

bürgerte Methode der Bewertung nach Rostgraden (DIN 3210) läßt die Art der Verrottung außer Betracht und beurteilt nur den Endzustand; außerdem gilt sie nur für Eisenanstriche. Enger paßt sich den praktischen Bedürfnissen die Beurteilung nach der Methode der EMPA[1]) an. Auch U. R. Evans[2]) hat diese Methode neuerdings aufgenommen. Die Beurteilungsmethode beruht im Prinzip darauf, daß schon das erste Zeichen von Verwitterung des Deckanstrichs festgelegt und das Fortschreiten fortlaufend verfolgt wird. Die Verrottungsgrade werden in fünf Stufen eingeteilt:

Stufe 0: Keine merkliche Veränderung (nur für Innenanstriche von Bedeutung).

Stufe I: Leichte oberflächliche Veränderungen, wie Abkreiden, Mattierung, Adern oder Flecken, die den Schutzwert des Anstriches in keiner Weise beeinträchtigen.

Stufe II: Risse oder tiefe Adern im Deckanstrich; der Grundanstrich ist aber noch völlig intakt und schützt das Eisen vor Rost.

Stufe III: Übergreifen der Rißbildung auf die Grundierung; erstes Auftreten von Rostspuren.

Stufe IV: Starke Durchrostungen oder Unterrostungen. Der Film ist bis zur Unterlage durchgerissen und blättert ab.

Die Stufe 0 findet man gewöhnlich bei Anstrichen mit Eisenglimmer oder Aluminiumpigment im Deckanstrich. Zwischen den Stufen II und III liegt der Zeitpunkt, bei dem ein Neuanstrich noch ohne völlige Abrostung erfolgen kann und daher besonders wirtschaftlich ist. Beim Übergreifen der Rißbildung vom Deckanstrich auf die Grundierung kann man gelegentlich beobachten, daß sich in der Stufe II, besonders bei Pendelwässerung, der Deckanstrich völlig vom Grund ablöst. Der Schutzwert des Anstriches hängt dann noch von der Grundierung ab und es kann Jahre dauern, bis die Stufe III erreicht wird. Bei gut haftenden Deckanstrichen überträgt sich die Rißbildung meist auf die Grundierung. Die nach dieser Bewertungsmethode erhaltenen Ergebnisse lassen sich in Kurvenform darstellen. Um bei Rostschutzfarben ein richtiges Bild zu erhalten und die Prüfdauer nicht ungebührlich zu verlängern, empfiehlt sich je ein Grund- und ein Deckanstrich. Da viele Eisenkonstruktionen Erschütterungen ausgesetzt sind, muß auch die Zunahme der Versprödung der Anstrichsysteme ermittelt werden. Bei der Tiefungsprobe mit dem Erichsen-Test sind die kleinsten Werte die wahrscheinlichsten, da das erste Auftreten von Rissen manchmal übersehen wird. Die ersten Risse können dadurch sicher ermittelt werden, daß man den Prüfling in die Rauchgaskammer (feuchte Luft mit etwa 0,7% Schwefeldioxyd) bringt. An Rissen tritt dann rasch Rost auf. Zur Versprödungskontrolle werden 2 *m* lange und 7 *cm* breite Eisenstreifen gestrichen, mit den Blechen bewittert, nach je 2—3 Monaten Proben abgeschnitten und auf Tiefenwirkung geprüft.

[1]) Eidgenössische Material-Prüfungs- und Versuchs-Anstalt (Zürich). — [2]) Metallic Corrosion Passivity and Protection, S. 625 (1937).

Über die Kurzprüfung von Rostschutzpigmenten hat H. Wagner[1]) gearbeitet. In Anlehnung an eine Schnellprüfmethode der Deutschen Reichsbahn werden Probeanstriche in einem 13tägigen Gang bewittert und zwar derart, daß einen Tag lang Berieselung mit Leitungswasser, 8 Tage lang Lagerung in Leitungswasser, 3 Tage lang Schwefeldioxydatmosphäre (maximal 1,6 Volumprozent) und einen Tag die Uviollampe zur Einwirkung gelangt. Um rasch Resultate zu erzielen, werden die Pigmente nur in einmaligem Leinölanstrich ohne Deckanstrich, aber mit Kantenschutz, bestehend aus einem Mennige-Öl-Anstrich mit Chlorkautschuküberzug, geprüft. Die Versuchszeit beträgt bei dieser Anordnung meist weniger als 4,5 Monate. Zur Ergänzung dieser Prüfung dienen Wasserlagerung, p_H-Messung, Schwefeldioxydeinwirkung, Passivierungsprobe nach Evans, Ölbedarfsbestimmung, Ritzhärteprobe, Haftfähigkeitsprobe sowie Prüfung auf Licht- und UV-Durchlässigkeit. Für die Bewertung der untersuchten Pigmente als Deckfarbe und als Grundfarbe (Zahlen in Klammern) werden folgende Kennziffern angegeben: Bleimennige rein 9,75, (9,7); Mennige mit 50% Schwerspat 9,0, (8,8); Chromorange zweibasisch 8,5 (8,5); Chromorange normal 8,5, (4,6); Zinkgelb 7,0, (8,0); Eisenoxyd, natürlich, kohlendioxydhaltig 6,5, (5,75); Eisenoxyd künstlich 6,5, (5,75); Eisenoxyd, natürlich, schwefeldioxydhaltig 6, (5,25); Bleichromat monoklin 5,5, (5,2) und Bleichromat rhombisch 4,5, (5,2). L. Hänel.

Farbstoffe. Die Bestimmung der Teilchenfeinheit von Zinkweiß nimmt Hans-Joachim Müller[2]) dadurch vor, daß er die Minimalmenge Igeponlösung mißt, die erforderlich ist, um eine gegebene Menge Zinkweiß zu benetzen. Zur Ausführung der Bestimmung verrührt man 1 *g* Zinkweiß mit 1 *ccm* Igeponlösung im Mörser, wobei für übliche Zinkweiße eine 3%ige Igeponlösung, für gröbere Sorten eine 2%ige und für feinere eine 4%ige Igeponlösung verwendet wird. Nachdem man etwa 15 Min. lang gut verrührt hat, wird die Aufschlämmung mit destilliertem Wasser in eine Bürette übergeführt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Nach 15 Min. liest man diejenige Menge Zinkweiß, die nicht von Igeponlösung benetzt wurde, auf $^1/_{10}$ *ccm* genau an der Bürette ab. Es wurde beobachtet, daß Zinkweiß im Sommer etwas gröber ist und weniger Igeponlösung zur Benetzung benötigt. L. Hänel.

Textilindustrie. Die Unterscheidungsmerkmale der Zellwollen haben W. Schramek und F. Hempel[3]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Zellwollen verschiedenen Titers zeigen großen Formenreichtum der Querschnittsbilder; umgekehrt scheint eine Einheitlichkeit des Titers die Gleichmäßigkeit der Querschnittsform günstig zu beeinflussen. Mit Hilfe der Faserquerschnitte kann die Fasergestalt rekonstruiert und ein den tatsächlichen Verhältnissen entsprechendes

[1]) Korrosion u. Metallschutz **13**, 297 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3675 (1937). — [2]) Gummi-Ztg. **52**, 995 (1938); Rubber Age (New York) **43**, 363 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1262 (1939). — [3]) Monatsschrift d. Textil-Industrie **52**, 285 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3138 (1938).

Bild der Faseroberfläche nachgestaltet werden, so daß die Möglichkeit zu weiteren Untersuchungen der Beziehungen zwischen Fasergestalt und Spinnfähigkeit gegeben ist. Weiterhin wurden Untersuchungen darüber angestellt, ob und in welchem Maße der häufigste Titer, der in einer Zellwolle vorkommt, in Abhängigkeit von Art und Titergröße der Zellwolle mit dem Durchschnittstiter übereinstimmt, dessen Angabe allein als Merkmal für einen Zellwolletyp handelsüblich ist. Die Dauerbiegeprüfung scheint zur Ermittlung der Gebrauchstüchtigkeit für Einzelfasern nicht ohne Bedenken zu sein; zur Untersuchung von Garnen und Geweben dagegen ist sie brauchbar.

Zwei neue Unterscheidungsverfahren für Zellwollen beschreibt Paul-August Koch[1]). Die Verfahren dienen zur Trennung von Zellwollen, die nach dem Lanusa-Verfahren hergestellt sind, und Kuoxam-Zellwollen sowie zur Erkennung von hydrophobierten Zellwollen.

Neuerdings sind Viscosezellwollen in den Handel gekommen, die durch Übertragung des von der Kupferkunstseide her bekannten Streckspinnverfahrens mit strömender Flüssigkeit auf Viscose gewonnen werden und die unter den Namen Lanusa[2]) und Schwarza W[3]) zumeist in wollfeinem Titer geliefert werden. Obwohl es sich um Viscosezellwollen handelt, sind die beiden Marken nach dem bekannten Verfahren von den Kuoxamzellwollen[4]) nicht zu unterscheiden, denn sie zeigen sowohl in mikroskopischer Längsansicht als auch auf dem Querschnitt völlig gleiches Aussehen wie die gleichtitrige Kuoxamzellwolle Cuprama (Tabelle I) und verhalten sich auch bei den Anfärbereaktionen nicht wie die übrigen nach dem gleichen Viscoseverfahren hergestellten Kunstseiden und Zellwollen (Tabelle II, S. 147).

Tabelle I.

Mikroskopische Verfahren zur Unterscheidung von Zellwollen.

Schnittrichtung	Normalfabrikate	Vistra HB	Vistra XT	Floxolan	Lanusa	Kuoxam
Längsansicht	Längsriefung	bis auf eine Längslinie strukturlos	starke Verwindung	Rissigkeit	strukturlos	strukturlos
Querschnitt		nierenförmig	länglich-rund und dreieckig	rund	rund	rund

Zur Trennung der beiden Spezial-Viscosezellwollen ist die Schwefelgehaltsbestimmung wegen ihrer Langwierigkeit und Unsicherheit wenig geeignet. Ebenso ist die Kupfergehaltsbestimmung von Kuoxamzell-

[1]) Melliand Textilber. 20, 177 (1939). — [2]) Hersteller: I. G. Farbenindustrie A.G. Frankfurt/Main. — [3]) Hersteller: Thüringische Zellwolle Aktiengesellschaft, Schwarza. — [4]) Kuoxam = Kupferoxydammoniak.

Tabelle II.
Anfärbeverfahren zur Unterscheidung von Zellwollen.

Anfärbeverfahren	Normalfabrikate	Vistra HB	Vistra XT	Floxolan	Schwarza W, Lanusa	Kuoxam
Pikrocarmin S	bläulich bis violett rosa	rotviolett	violettrosa	violettrot	rotviolett	rotviolett
Neocarmin W	violett	rot- bzw. blauviolett	rosa	rosa	marineblau	marineblau
Zartsche Lösung *)	bläulich rosa	rosa	gelblich rosa	rosa	blauviolett, dunkelviolett	violett
J. G.-Rezept **)	hellblaurosa bis rosaviolett	schwach blau bzw. rosaviolett	hellrosaviolett	violett	mittelblau	mittelblau
Malachitgrün, Oxaminrot	schmutzig grünblau	schmutzig grünblau	braunviolett	violettbraun	rotbraun	rotbraun

*) 0,2%ige Lösungen von Siriuslichtblau B und Eosin im Verhältnis 1:1.
**) 2 *g* Diaminreinblau FF, 1 *g* Rhodamin B extra und 0,2 *g* Bismarckbraun FR extra in 1 *l* Wasser lösen und 3 *ccm* Natronlauge von 38° Bé zusetzen.

wolle schwierig und an kleineren Faserproben nicht durchführbar. Empfohlen wird die Unterscheidung der Kuoxamzellwollen und der nach dem Lanusaverfahren hergestellten Produkte mittels der verfeinerten Dunkelfeldbeleuchtung unter Verwendung eines Kardioidkondensors von Zeiss[1]). Für die Arbeitstechnik sind die sehr genaue Zentrierung des Kondensors einschließlich des Beleuchtungsspiegels und die richtige Höhenstellung unbedingt notwendig, da nur dann ein einwandfreies Dunkelfeld und eine von Überstrahlungen bzw. Verzerrungen freie Abbildung erzielt werden kann. Als Lichtquelle muß statt der üblichen Mikroskopierlampe eine Punktlichtniedervolt- oder eine Liliputbogenlampe verwendet werden. Eine Azimutblende nach Szegvari ist wünschenswert. Die Dicke der Objektträger muß zwischen 1,1 und 1,2 *mm* betragen; als Einbettungsmittel ist reinstes destilliertes Wasser und als Immersionsöl Cedernholzöl zu verwenden. Als Objektiv benutzt man den Zeiss-Apochromat 60 n . A . 1,0 mit Irisblende („X"), die zweckmäßig auf 0,75—0,80 eingestellt wird, da eine Erhöhung der numerischen Apertur über dieses Maß hinaus meist eine merkliche Verschlechterung des Dunkelfeldes mit sich bringt. Die durch verfeinerte Dunkelfeldbeleuchtung sichtbar gemachte Struktur des Faserinneren besteht bei den Zellwollen Lanusa und Schwarza W aus mehr oder weniger feinen, oft strichförmig länglichen, durchweg einzeln liegenden, dennoch aber im ganzen ziemlich häufigen Leuchtteilchen. Wahrschein-

[1]) Paul-August Koch, Klepzigs Textil-Ztschrft. 41, 7, 138, 226, 316, 441, 491 (1938).

lich infolge einer optischen Ursache ist beim Ausschalten der Azimutblende oftmals eine charakteristische farbige Längsstreifung in den Fasern zu erkennen. Dagegen weist die Kuoxamzellwolle keine Feinstruktur auf und erscheint bis auf grobe Einschlüsse optisch leer.

Ein zweites Verfahren besteht darin, die hydrophobierten Zellwollen Vistra XT-h[1]), Phrix[2]) und Trockenflox[3]) von den nicht wasserabstoßend gemachten Zellwollen zu unterscheiden. Bei der normalen mikroskopischen Untersuchung treten keinerlei Unterschiede auf. Während jedoch die nicht behandelten Fasern in Kuoxam gleichmäßig aufquellen und dann meist zerfließen, zeigen die hydrophobierten Fasern ein charakteristisches anderes Verhalten. Bei ihnen lösen sich nach der Einwirkung von Kuoxam Fetzen von den Fasern ab, die auch nach völliger Ausquellung und Auflösung der Fasern im Quellungsmittel unverändert erhalten bleiben. Diese Reaktion ist unter dem Mikroskop bereits im Hellfeld sichtbar; im Dunkelfeld bei etwa 100facher Vergrößerung gibt sie ohne die oben beschriebene verfeinerte Einrichtung klarere und bessere Bilder.

Die Fluidität von Baumwolle in Dimethyldibenzylammoniumhydroxyd haben W. W. Russell und N. T. Woodberry[4]) untersucht. Es wurde gefunden, daß sich gebleichte Baumwollen leicht in der unter dem Namen Triton F im Handel befindlichen wäßrigen Lösung von Dimethyldibenzylammoniumhydroxyd lösen, wobei Lösungen entstehen, deren Viscositäten ein Maß des Grades sind, bis zu dem die betreffende Cellulose modifiziert ist. Für die untersuchten Cellulosen betrugen die Triton-Fluiditäten nahezu $^1/_{10}$ und die tritonspezifischen Viscositäten nahezu das Doppelte der entsprechenden Kupferammoniakwerte. Das Tritonverfahren ist bequemer und schneller ausführbar als diejenigen Standardmethoden, die Kupferammoniak verwenden. L. Hänel.

Papierindustrie. Über die photocolorimetrische Bestimmung von Stärke in Papier mit dem General Electric Hardy Recording Spectrophotometer berichten L. E. Simerl und B. L. Browning[5]). Die Methode liefert zuverlässige Werte bei Abwesenheit störender Einflüsse und bei Einhaltung nachstehender Daten: Konzentration der Stärkelösung 0,1 *g* je Liter; Jodlösung ebenfalls 0,1 *g* je Liter und Verhältnis von Jod zu Kaliumjodid wie 1:1,5. In die Untersuchung wurden die verschiedensten Stärkearten einbezogen, z. B. Arrowroot, Canna, Mais, Kartoffel, Reis, Roggen, Weizen, Sago, Tapioka und süße Kartoffel; alle diese Stärkearten zeigen ihre Hauptabsorption zwischen 560 und 640 $m\mu$. Störend auf die photocolorimetrische Bestimmung der Stärke wirken Calciumchlorid, Calciumsulfat, Natriumchlorid und Na-

[1]) Hersteller: I. G. Farbenindustrie A.G. Frankfurt/Main. — [2]) Hersteller: Schlesische Zellwolle A.G. — [3]) Hersteller: Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G. und Spinnfaser-Aktiengesellschaft. — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 151 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 3867 (1940). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 125 (1939); durch Chem Zentrbl. **110**, II, 4400 (1939).

triumsulfat, sobald deren Konzentration über 0,1 *g* je Liter steigt; Aluminiumsulfat, Eisensulfat und Calciumrhodanid wirken schon bei Konzentrationen von 0,05 *g* je Liter stark störend. Alkalien und reduzierende Substanzen machen die Bestimmung unmöglich; im Bereich der pH-Werte 1,5—7 sind dagegen Säuren ohne Einfluß.

Die durch Salze verursachten Fehler können zwischen 5 und 10% betragen. Bei unbekannten Stärken kann der Fehler $\pm$ 12% und bei modifizierten Stärken $\pm$ 25% erreichen. Ist jedoch die Stärkeart und ihre Vorbehandlung bekannt, so arbeitet die Methode unter den beschriebenen Bedingungen sehr genau. L. Hänel.

Kunststoffe. Über die Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kunststoff-Folien haben E. Jenckel und F. Woltmann[1]) gearbeitet. Die bekannten Verfahren[2]) zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Folien beruhen darauf, daß das Prüfstück einseitig mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung gebracht wird und auf der anderen Seite die durchgetretene Wassermenge zur Messung gelangt. Voraussetzung für die Erlangung zuverlässiger Werte ist die Konstanz der Versuchstemperatur und eine Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft in Abhängigkeit von der geometrischen Form des Versuchsgerätes. Um die Meßergebnisse einwandfrei reproduzierbar zu machen, wird eine Vakuummethode mit folgender Anordnung verwendet (Abb. 16): Die zu prüfende Folie (F) befindet sich zwischen Aluminiumringen (A) von 100 *mm* Durchmesser, die beiderseits durch Glasplatten (Gl) abgeschlossen sind. Zur Abdichtung befinden sich zwischen Glasplatten, Folien und Aluminiumringen eingefettete Gummiringe (Gi). Die obere Glasplatte besitzt zwei Bohrungen zum Einleiten und Abführen der Luft. Der Raum zwischen Folie und unterer Glasplatte wird mit Wasser gefüllt, das Ganze mit Klammern zusammengehalten und über Calciumchlorid in einen Exsiccator, der sich in einem Wasserthermostaten befindet, eingebracht. Zur Wägung des durch den Luftstrom von der Folienoberfläche mitgenommenen Wassers dienen zwei mit Phosphorpentoxyd und Glaswolle gefüllte Wägeröhrchen, an die sich eine Waschflasche mit Schwefelsäure anschließt, um rückwärtiges Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden. Die Luft selbst wird einer Stahlflasche entnommen und ihre Strömungsgeschwindigkeit in einem Strömungsmesser bestimmt. Dieser besteht aus einem mit konz. Schwefelsäure gefüllten Manometer, das den Druckabfall über einer 13,7 *cm* langen und 0,6 *mm* weiten Capillare angibt. Zur vollständigen Trocknung wird der Luftstrom durch zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure und drei mit Phosphorpentoxyd und Glaswolle gefüllten Trockentürme geleitet. Die Anwärmung der strömenden Luft er-

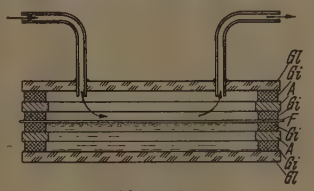


Abb. 16.

[1]) Kunststoffe **28**, 235 (1938). — [2]) P. Nowak und H. Hofmeier, Kunststoffe **27**, 184 (1937); B. Wurzschmitt und F. W. Kerkow, diese Ztschrft. **108**, 247 (1937); W. Schröder, vgl. diese Ztschrft. **119**, 159 (1940).

folgt durch eine Bleirohrspirale in dem Thermostaten. Um eine sichere Einstellung der Temperaturen zu erreichen, wurde mit der Messung jeweils erst 24 Stdn. nach Inbetriebnahme des Thermostaten und 1 Stde. nach Einstellung des Luftstromes auf eine Strömungsgeschwindigkeit von 120 *mm* H_2SO_4 begonnen. Die gefundenen Werte sind auf 1,5—2,0% reproduzierbar. An Styroflexfolien von 0,0883 *mm* Dicke zeigte sich, daß Wasser mit der gleichen Geschwindigkeit aus flüssigem Wasser wie aus gesättigtem Wasserdampf durch die Folien hindurchdringt. Die erhaltenen Zahlen lassen sich leicht durch die Gleichung

$$dm = D_1 \cdot q \frac{c}{x} dt$$

wiedergeben, in der dm die in der Zeit dt (in Stunden) durch die Fläche q in Quadratzentimetern hindurchgetretene Wassermenge in Grammen, ferner c die Dichte des gesättigten Wasserdampfes in Grammen je Quadratzentimeter und x die Dicke der Folie in Zentimetern, c/x also das Konzentrationsgefälle des gesättigten Wasserdampfes bedeutet. Der Wert D_1 ist innerhalb der Fehlergrenzen von der Temperatur unabhängig. Nach dem Erhitzen der Folien auf Temperaturen bis 85° vermindert sich der Diffusionskoeffizient ein wenig, während er in gleichzeitig mechanisch gespannten Folien zunimmt, wobei man bei raschem Abkühlen lang dauernde Nachwirkungen beobachten kann.

In einem Beitrag zur Messung der Härte von Kunstharzpreßstoffen zeigen S. Erk und W. Holzmüller[1]), wie groß der Anteil der elastischen Verformung bei der Kugeldruckprobe nach VDE 0302 ist. Die Bezeichnung eines aus der Gesamtverformung abgeleiteten Stoffkennzeichens als Härte stimmt mit der weit verbreiteten Kugeldruckhärteprüfung bei Metallen nicht überein. Die Metallkunde ist auf Grund umfangreicher Untersuchungen entgegen der Hertzschen Definition zur Festlegung der Kugeldruckhärte auf der Basis der bleibenden Formveränderung gelangt. Da eine Vereinheitlichung der Kugeldruckhärteprüfung angestrebt werden muß, ist zu erwägen, ob der Begriff der Kugeldruckhärte in Anlehnung an die Gepflogenheiten der Metallkunde auch für die Prüfung von Kunststoffen festgelegt werden soll. Voraussichtlich muß aber bei den Kunststoffen im Hinblick auf die gummiähnlichen Stoffe auch die Gesamtverformung als Kennzeichen mit herangezogen werden.

Als Meßgerät diente wie üblich die Kugeldruckpresse der Firma Louis Schopper (Leipzig), mit der die gesamte und die bleibende Verformung unter Berücksichtigung der als Mittelwert in Rechnung gesetzten Verformung des Meßgerätes bestimmt wurden. Folgende Kunststoffe wurden für die Untersuchungen verwendet: Phenolharze mit anorganischem Füllstoff, ferner mit Holzmehl oder Textilfaser als Füllstoff, weiterhin ein Harnstoffharz mit organischem Füllstoff sowie Bitumen oder ein Phenolharz mit Asbest und anderen organischen Füllstoffen. Das Meßverfahren besteht darin, daß man 10 und 60 Sek. nach der Belastung ab-

[1]) Kunststoffe **28**, 109 (1938).

liest, dann entlastet und nach 10 Sek. wieder mißt. Die letzte Messung entspricht, von einer geringen elastischen Nachwirkung abgesehen, der bleibenden Formveränderung, während die Messung unter Last für die Bestimmung der Härte nach VDE-Vorschrift maßgebend ist. Der Unterschied zwischen der Messung mit und ohne Last gibt unter Berücksichtigung der reversiblen Formveränderung des Meßgerätes die elastische Verformung des Probekörpers an. Die Meßergebnisse zeigen, daß der Anteil der elastischen Verformung an der gesamten Formänderung sehr hoch ist und bei der Mehrzahl der untersuchten Stoffe über 70% liegt. Man erhält bei der Berechnung der Kugeldruckhärte ohne elastischen Anteil nicht nur eine andere Größenordnung der Zahlenwerte, sondern auch eine andere Einstufung der untersuchten Stoffe.

Untersuchungen über den Einfluß der Dicke des Probestückes und über die Belastungsdauer ergaben, daß bei den Messungen gewisse Vorsichtsmaßregeln einzuhalten sind. L. Hänel.

Baumaterialien. Auf der Hauptversammlung des Deutschen Verbandes für die Materialprüfung der Technik in Wien 1938 hat F. Grengg[1]) über die Bewertung und Prüfung natürlicher Steine berichtet. Es wird auf die Verschiedenheit und weite Veränderlichkeit des Werkstoffes Naturstein hingewiesen, so daß sich trotz Ähnlichkeit einzelner Prüfverfahren mit den Methoden für andere Werkstoffe wesentliche Unterschiede in der Untersuchungstechnik ergeben müssen. Die Prüfung beginnt bereits an der Lagerstätte, wird im Laboratorium fortgesetzt und endet vielfach erst an der Baustelle. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Beurteilung der Wetterbeständigkeit. Um Fehldiagnosen zu vermeiden, müssen der Faktor Zeit und die besonderen Verhältnisse am Bauwerk eingehend berücksichtigt werden. Unter Zugrundelegung der auf der ganzen Welt in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Baumaterialverwitterung geleisteten umfangreichen Arbeiten dürfte die Entwicklung der Prüfungsmethodik vor einem befriedigenden Abschluß stehen.

Über die Prüfung von Kies auf organische Verunreinigungen durch Anwendung von Natronlauge machen R. Grün und Schlegel[2]) Ausführungen. Das Verfahren zur Untersuchung von Sanden und Kiesen für die Betonherstellung auf organische Verunreinigungen ist nur beschränkt anwendbar, da einerseits nicht alle organischen Verunreinigungen eindeutig angezeigt werden und andererseits leicht durch den Ausfall der Probe manche Sande von der Verarbeitung ausgeschlossen werden, obwohl sie brauchbar sind. Maßgeblich für die Bewertung von Sand und Kies sind nur die Prüfungen auf Druckfestigkeit und Wasserundurchlässigkeit.

Über die neuzeitlichen Qualitätsansprüche an Kies und Sand für den Hoch-, Tief-, Straßen- und Wasserbau berichtet H. Wittenhaus[3]). Für die Beurteilung von Kies und Sand als

[1]) Chem. Fabrik **12**, 78 (1939). — [2]) Steinbruch u. Sandgrube **38**, 175 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2460 (1939). — [3]) Steinbruch u. Sandgrube **38**, 3 u. 17 (1939).

Baustoff ist in qualitativer Hinsicht eine Reihe von Faktoren zu beachten, und zwar: Mineralogische Zusammensetzung, Eigenfestigkeit, Reinheitsgrad, Kornform, Kornoberfläche, Korngröße und Kornabstufung. Damit werden in den Kies- bzw. Sandmischungen die wesentlichsten Merkmale zu ihrer qualitativen Bewertung erfaßt. Die an zahlreichen Siebkurven festgelegten Materialmischungen kennzeichnen eindeutig die für jeden Gebrauchszweck günstigste Materialzusammensetzung. Dabei ist zu beachten, daß diese Untersuchungs- und Versuchsauswertungen lediglich genäherte Sollwerte bedeuten und sich auf ein kubisches oder auch rundliches Korn beziehen. Bei Kies- und Sandmaterialien von plattiger Natur können Ergänzungen notwendig sein, d. h. es ist in solchen Fällen zweckmäßig, im analogen Untersuchungsgang durch Feststellung der Dichteverhältnisse die Brauchbarkeit der Materialien zu prüfen und gegebenenfalls durch Variation des Mischungsverhältnisses zu ändern. Die Zweckmäßigkeit einer umfassenden Prüfung der Materialien ist vom Standpunkt der neuzeitlichen Qualitätsansprüche unbedingt gegeben, denn nur so ist es möglich, Materialien mit spezifischen positiven Eigenschaftsmerkmalen den einschlägigen Verbrauchern zuzuführen.

In einer weiteren Arbeit bespricht H. Wittenhaus[1]) Hilfsgeräte und Methoden zur Beurteilung von Kies und Sand. Zur Bestimmung von aggressiv wirkenden Bestandteilen in Baukiesen und Bausanden wird eine Probe des Materials mit 3%iger Natronlauge gut verrührt und 12 Stdn. stehen gelassen, so daß alle humusartigen Stoffe in Lösung gehen und sich durch Braunfärbung der Lauge nachweisen lassen. Die Bewertung der Materialien erfolgt dann nach dem Grad der Färbung. Schwefelsäurebildner werden als Schwefelwasserstoff mittels Salzsäure nachgewiesen. Zur Beurteilung von Filterkiesen und Filtersanden müssen die Filterkiesschädlinge ermittelt werden, was dadurch erfolgt, daß man das Untersuchungsmaterial mit konz. Schwefelsäure abraucht, aus dem Rückstand die gebildete schwefelsaure Tonerde mit Wasser auswäscht und dann den ungelösten Teil zur Entfernung des Kieselsäureanhydrids mehrere Stunden mit verdünnter Natronlauge kocht. Nach erneutem Waschen mit Wasser und anschließendem zweistündigen Kochen mit verdünnter Salzsäure wird mit Wasser extrahiert, filtriert, geglüht und gewogen. Die Differenz zwischen Einwage und Auswage gibt den Gehalt an Filterkiesschädlingen an. Zur Kontrolle von Formsanden ist die Gehaltsbestimmung an freier Kieselsäure, Feldspat und bindenden Tonsubstanzen nach bekannten Methoden erforderlich. — In Quarzsanden für die Keramik und für Schmelzproben muß vor allem eine Eisenbestimmung vorgenommen werden.

Eine Methode zur Bestimmung der Abbindewärme von Zement haben W. Eitel, H. E. Schwiete und K. Wilmanns[2]) entwickelt. In ihrer Versuchsanordnung wird ein Vergleichskörper durch eine mittels lichtelektrischer Steuerung regulierte elektrische Heizung während des gesamten Abbindeprozesses auf der gleichen Temperatur wie der zu

[1]) Steinbruch u. Sandgrube **38**, 35, 49 u. 72 (1939). — [2]) Zement **27**, 554 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3443 (1938).

prüfende Zement gehalten. Mittels dieser Vorrichtung wird die Abbindewärme von verschiedenen Zementen über verschiedene Zeitintervalle unmittelbar rechnerisch dadurch bestimmt, daß man die aufgewendete elektrische Energie mit Hilfe eines registrierenden Instrumentes mißt.

Über die Bestimmung von Kieselsäure und Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Titanoxyd und Vanadinoxyd in Portlandzement haben L. Dawson und R. V. Andes[1]) gearbeitet. Bei den üblichen Methoden zur Trennung von Kieselsäure und den Oxyden des Eisens, Aluminiums, Titans und Vanadins enthalten die letzteren meistens noch Spuren von Siliciumdioxyd. Um diese zu erfassen, wird der Oxydniederschlag der vier Metalle mit 6 Tropfen 50%iger Schwefelsäure und 5 *ccm* Fluorwasserstoffsäure unter Vermeidung des Siedens abgedampft und bei 1050—1100° konstant geglüht. Der Gewichtsverlust ergibt die restliche Kieselsäure.

Um schnell einerseits die Kieselsäure und andererseits die Summe der Metalloxyde zu bestimmen, wird das Filter mit dem Kieselsäure-Niederschlag zusammen mit den Metalloxyden in einem Platintiegel bei 1150 bis 1200° konstant geglüht, dann mit 6 Tropfen 50%iger Schwefelsäure und 7—8 *ccm* Fluorwasserstoffsäure vorsichtig abgedampft und wieder zwischen 1150 und 1200° bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der Gewichtsverlust gibt den Gehalt an Kieselsäure an; der Rest entspricht dem Gehalt an den vier Metalloxyden. Die Abscheidung der Kieselsäure kann nach einer der üblichen Methoden erfolgen. Für die Fällung von Eisen, Aluminium, Titan und Vanadin wird vorteilhaft als Indikator das Natriumsalz von Bromthymolblau mit einem Umschlagspunkt bei einem p_H-Wert zwischen 6 und 7,6 angewendet. Für die Herstellung der Indikatorlösung verreibt man 100 *mg* des trockenen Handelsproduktes mit 1,6 *ccm* 0,1 n-Natronlauge im Mörser und füllt dann mit Wasser auf 100 *ccm* auf. Zur Fällung der Metalloxyde wird nach dem Abtrennen des Kieselsäure-Niederschlags das Filtrat mit 6—7 *ccm* Indikatorlösung je 100 *ccm* Filtrat versetzt, auf 90° erhitzt und tropfenweise unter Rühren bis zur Blaugrünfärbung mit konz. Ammoniaklösung alkalisiert und dann bis zur Grünfärbung gekocht. Eine auftretende Gelbgrünfärbung zeigt größere Eisenmengen an. Nach dem Abkühlen wird filtriert und wie üblich weitergearbeitet. Mangan wird unter diesen Bedingungen nicht gefällt.

Eine Kleinprüfmethode zur Bestimmung der Schwindung von Zementmörteln beim Trocknen wird von R. W. Nurse[2]) angegeben. Das Verfahren soll benutzt werden, wenn nur geringe Zementmengen zur Verfügung stehen. Als Prüfkörper verwendet man Würfel von 1 Zoll Kantenlänge, die mit Prismen von 12 × 2 × 2 Zoll verglichen werden.

In einer Abhandlung über die feuerfesten Baustoffe stellt R. Rasch[3]) fest, daß auf dem Gebiete der feuerfesten Materialien der

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 138 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 542 (1940). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **58**, 37 (1939). — [3]) Chem. Ztg. **62**, 193 (1938).

Mangel an Gütevorschriften durch die Konventionseinteilung keineswegs behoben wird, da über wichtige Eigenschaften wie z. B. Porosität, Druck-Feuer-Beständigkeit, Raumbeständigkeit, Abschreckfähigkeit und Lebensdauer auf Grund dieser Einteilung keine Angaben möglich sind. Auch Zusammenhänge zwischen Schlackenangriffsverhalten und chemischer Zusammensetzung sowie Porosität lassen sich nicht erkennen. Bei der Abnahme feuerfester Baustoffe soll deshalb in der Voruntersuchung stets das Schlackenangriffsverhalten kontrolliert werden. Da die Reaktionsfähigkeit von Schlacke und Stein in hohem Maße von der Temperatur abhängig ist, müssen beim Versuch die wirklich auftretenden Temperaturen berücksichtigt werden. Auch die Ofenatmosphäre ist auf das Schlackenangriffsverhalten von Einfluß, da z. B. durch Reduktion von Eisenoxyd zu Eisenoxydul der Schlackenangriff bedeutend heftiger erfolgt.

Die Nachprüfung der Gütezahlen durch die chemische und physikalische Untersuchung des Steinmaterials wird verbunden mit einer Nachprüfung auf Fabrikationsfehler. Zu groß ausfallende Steine werden meistens durch grobe Tonzerkleinerungen und schnelle Verarbeitung bedingt, da der Vorgang der Wasserbindung als Oberflächenreaktion von der Zeit und der Korngröße abhängig ist. Die Temperaturwechselbeständigkeit solcher Steine ist aber oft sehr gut, da der körnige Aufbau und die rissige Tonbindung eine freie Wärmeausdehnung der Körnung gestatten. Da der Stein durch grobes Tonkorn, durch Rissigkeit und durch Lunkerbildung die Angriffsfläche vergrößert, ist in diesen Fällen mangelhafter Aufarbeitung auch der Schlackenangriff erheblich höher. In der Praxis kommt es häufig vor, daß Risse im Stein mit Schamottemehl und Wasserglas, mit Aluminium- und Natriumphosphat oder mit Gips verschmiert werden. Analytisch können diese Zusatzmittel leicht bestimmt werden. Der Nachbrand gibt außerdem ein sicheres Bild über das Verhalten der Flickmasse; bei Wasserglas führt die Nachbehandlung mit Phenolphthalein zu einer deutlichen Rotfärbung.

W. Marschner[1]) beschreibt ausführlich einen Apparat zur Bestimmung der für die Herstellung reinfarbiger Ziegel notwendigen Menge Bariumcarbonat. Das Gerät, Baritapparat genannt, besteht aus einer Bürette, zehn zweckmäßig eingeteilten numerierten Flaschen, Glaszylindern, Trichtern und Filtern. Zur Ausführung der Bestimmung füllt man in jede Flasche 100 *g* Ton und schlämmt ihn in destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur gut auf. Aus einer Bürette läßt man dann eine für jede Flasche festgelegte Menge Bariumchlorid zufließen, schüttelt häufig kräftig durch und filtriert nach 12 Stdn. 100 *ccm* der über dem Ton stehenden Lösung ab. Durch Zugabe von etwa 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure prüft man jedes Filtrat auf Barium-Ionen; dasjenige Filtrat, bei dem eben noch eine weiße Trübung auftritt, hatte zu der wäßrigen Tonsuspension denjenigen Zusatz an Bariumchlorid erhalten, der notwendig war, um die löslichen Sulfate der Ziegelrohstoffe

[1]) Tonind.-Ztg. **62**, 242 (1938).

quantitativ in Bariumsulfat überzuführen. Der Apparat ist ein für die Betriebskontrolle in Ziegeleien gut brauchbares Hilfsmittel.

L. Hänel.

Glas, Keramik. Über die Verwendung des Flammenbogens für Glasanalysen haben W. Rollwagen und E. Schilz[1]) gearbeitet. Obwohl die optische Emissionsspektralanalyse einige für den Glastechniker wichtige Elemente nicht erfaßt und nur eine geringe Genauigkeit erreicht, ist sie ein vorteilhaftes Hilfsmittel zur Voruntersuchung von Glasrohstoffen und fertigen Gläsern. — Der Flammenbogen brennt mit wesentlich niedrigerer Temperatur als ein Gleichstromlichtbogen. Die Vorteile des Flammenbogens sind gegenüber dem Funken ein geringerer apparativer Aufwand, die Möglichkeit, ganz bestimmte Stellen der Proben ohne deren Zerstörung zu untersuchen und weiterhin nur geringe und leicht feststellbare Störungen durch die Trägerelektroden.

Ein neues Dilatometer zur Untersuchung von Gläsern wird von A. Metz[2]) beschrieben. Die Vorrichtung ist für Temperaturen bis 1200° und Prüfkörper von 50 *mm* Länge und 10 *mm* Durchmesser bei einer Genauigkeit von 0,01 *mm* zur subjektiven Ablesung geeignet. Weiterhin wird ein selbstregistrierendes Dilatometer beschrieben, bei dem ein Lichtpunkt über einen von dem Prüfkörper und einem Vergleichsstab gesteuerten Prismenspiegel auf einer Projektionsfläche bzw. einer photographischen Platte abgebildet wird. Das Gerät ermöglicht eine direkte Ablesung der 200fach vergrößerten Ausdehnung sowie der Temperatur; der Meßdruck beträgt etwa 10 *g*.

Die Bestimmung der Mahlfeinheit mit dem Trübungsmesser hat H. Elsner von Gronow[3]) vervollkommnet, indem er auf der Grundlage des Turbidimeters nach A. Klein[4]) zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche feingemahlener Stoffe eine Schnellmethode entwickelt. Der lichtelektrische Trübungsmesser besteht aus einer Sperrschichtphotozelle, einer Lichtquelle und einem dazwischen quer zum Lichtstrahl verschiebbaren Küvettenpaar sowie einem Milliampèremeter. Als Aufschlämmflüssigkeiten dient entweder ein Ricinusöl-Petroleum-Gemisch oder Petroleum mit Ölsäurezusatz; für grob gemahlene Stoffe kommt auch reines Ricinusöl zur Verwendung. An Hand entwickelter Gleichungen kann man leicht eine Tabelle zusammenstellen, mit deren Hilfe sich Vergleichswerte finden lassen, die den Absolutwerten der spezifischen Oberflächen der geprüften Stoffe nahekommen.

Die gebräuchlichen Methoden der Korngrößenbestimmung von Suspensionen und ein neues Verfahren zur Ermittlung von Korngrößen durch Anwendung der Zentrifuge beschreibt Erich Hoffmann, Wien[5]), in einer Abhandlung über die Sedimen-

---

[1]) Glastechn. Ber. **16**, 6 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3097 (1938). — [2]) Glastechn. Ber. **16**, 19 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3097 (1938). — [3]) Tonind.-Ztg. **62**, 361 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 385 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 185 (1936). — [5]) Österr. Chem. Ztg. **40**, 476 (1937).

tationsanalyse. Es wird auf die Pipettenanalyse in der Ausführungsform von A. H. M. Andreasen[1]), von Erich Hoffmann[2]) u. a. hingewiesen und dann ein neues Verfahren beschrieben, das darauf beruht, daß man die Konzentration einer Dispersion mittels des Auftriebes einer Kugel in verschiedenen Höhen der Analysenflüssigkeit mißt. Wenn σ das gemessene spez. Gewicht, σ_{Fl} das spez. Gewicht der Flüssigkeit und D die Dichte des suspendierten Körpers ist, beträgt die Menge G des festen Körpers, die in 1 *ccm* enthalten ist

$$G = \frac{\sigma - \sigma_{Fl}}{1 - \frac{1}{D}}.$$

Die Methode von Sven Odén[3]) mit automatischer Wägung der sedimentierten Teilchen ist für die Praxis zu umständlich. Das gleiche gilt für die Methode nach G. Wiegner in der Ausführungsform von Hermann Geßner[4]) mit kontinuierlicher photographischer Aufnahme des durch die Sedimentation entstandenen Höhenunterschiedes; zudem arbeitet die Methode weniger genau als diejenige nach Odén. Das Prinzip eines weiteren Verfahrens[5]) besteht darin, daß mittels einer Photozelle die durch eine bekannte Menge der Suspension hervorgerufene Trübung gemessen wird.

Wenn die Sedimentationsgeschwindigkeit zu gering ist, kann mit der Zentrifuge gearbeitet werden, und zwar wird nicht die Konzentrationsverteilung nach der komplizierten Formel von The Svedberg und H. Rinde[6]) berechnet, sondern man bestimmt die ausgeschleuderten Mengen der festen Substanz nach den abgelaufenen Zeiten mittels abgeleiteter Formeln. Voraussetzung zu dieser Berechnung ist, daß sich das Suspensoid stichfest absetzt und daß die Zentrifuge erschütterungsfrei läuft. L. Hänel.

Metallurgie. Über die Anwendungsmöglichkeit fluorescenzanalytischer Methoden in der Metallographie macht R. Mitsche[7]) nähere Angaben. Entgegen den häufig angenommenen erheblichen Schwierigkeiten, mit denen die Anwendung fluorescenzanalytischer Methoden auf Gefügebeobachtungen verbunden sein soll, wird gezeigt, daß mittels des Fluorescenzmikroskops und den allerdings genau einzuhaltenden Arbeitsvorschriften grundsätzlich die Möglichkeit zur umfassenden Verwendung fluorescenzanalytischer Verfahren besteht.

Ein Schnellverfahren zur Analyse von Letternmetallen beschreibt L. Laurent[8]). Für die Antimon- und Bleibestimmung wird 1 *g* der Letternprobe mit 100 *ccm* Salzsäure sowie 1 *g* Kalium-

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **98**, 49 (1934). — [2]) Kolloid-Ztschrft. **77**, 44 (1936). — [3]) Kolloid-Ztschrft. **18**, 33 (1916); vgl. auch diese Ztschrft. **55**, 214 (1916) — [4]) Die Schlämmanalyse (1931). — [5]) Erich Hoffmann, Kolloid-Ztschrft. **77**, 286 (1936). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **72**, 373 (1927). — [7]) Berg- u. hüttenmänn. Jahrb. montan. Hochschule Leoben **86**, 12 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 163 (1938) — [8]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **20**, 208 (1938).

jodid 60 Min. lang eben zum Sieden erhitzt und dann die heiße Lösung rasch durch einen Filtertiegel gesaugt. Den Filterrückstand trocknet man nach dem Waschen mit heißer verdünnter Salzsäure und Alkohol bei 100—110°; er wird als Antimon gewogen. In das Filtrat gibt man 20 *ccm* 50%iger Schwefelsäure, dampft auf dem Wasserbad ein und erhitzt dann auf dem Sandbad so lange weiter, bis die Joddämpfe verschwinden und weiße SO_3-Dämpfe auftreten. Nun nimmt man den Rückstand in 100 *ccm* Wasser auf und bestimmt das Blei wie üblich als Bleisulfat.

Zinnhaltige Letternmetalle mit einem Zinngehalt von weniger als 5% werden auf folgende Weise analysiert: Man löst 0,5 *g* der Metallprobe in 25 *ccm* Salzsäure unter Erhitzen und stellt sich gleichzeitig eine 1%ige ZinnII-chloridlösung her. Von beiden filtrierten Lösungen werden je 25 *ccm* langsam mit 10 Tropfen einer 0,5%igen Goldchloridlösung versetzt. Zinngehalte von weniger als 1% machen sich durch Auftreten einer Violettfärbung bemerkbar. Liegt der Zinngehalt über 1%, so geht die Violettfärbung rasch in Rotbraun über. In diesem Falle wird die Lösung so weit verdünnt, daß die Violettfärbung auftritt, und mit der Vergleichslösung von bekanntem Zinngehalt verglichen. Bei Zinnkonzentrationen im Letternmetall zwischen 0,5 und 5% beträgt die Genauigkeit der Bestimmung etwa 5%. L. Hänel.

Zur Frage der jodometrischen Bestimmung von Phenol haben B. G. Šimek und Š. Polátsik[1]) eine Untersuchung angestellt, indem sie den Einfluß von Borax auf die Reaktion von Phenol mit den Halogenen unter verschiedenen Bedingungen vergleichend verfolgten. Außerdem wurden die verschiedenen Reaktionsprodukte dargestellt, um deren Einheitlichkeit klären zu können. Es zeigte sich, daß bei der Reaktion keine chemischen Einzelstoffe mit bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung abgeschieden werden, sondern verwickelte Gemische von unverändertem Phenol mit Reaktionszwischenprodukten entstehen, die in Wasser unlösliche Phasen bilden. Borax wirkt aussalzend. Für die analytische Bestimmung von Phenol empfiehlt sich deshalb an Stelle von Borax ein homogenisierender Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels für beide Phasen. L. Hänel.

Zur Bestimmung der Schwefelmengen in wäßrigen Schwefelsuspensionen haben J. F. Les Veaux und R. G. Mewborne[2]) der Niagara Sprayer und Chemical Co. ein Verfahren übertragen. Die zur Untersuchung gelangenden Schwefelsuspensionen sind als Insektenspritzmittel oder als Tierbäder bestimmt. Bei der schnellen feldmäßigen Ermittlung des Schwefelgehaltes erhitzt man zur Bildung von Alkalimonosulfid eine Probe mit Alkalihydroxydlösung und verdünnt anschließend mit Wasser. Mit einer eingestellten Jodlösung titriert man dann 165—170 *ccm* der verdünnten Lösung unter Verwendung eines löslichen Salzes der Nitroprussidwasserstoffsäure als Indikator. Bei der Titration wird die Temperatur auf

[1]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **3**, 204 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4013 (1938). — [2]) A. P. 2124307 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2278 (1939).

70—80° F gehalten. Die verbrauchte Menge Jod entspricht etwa 80% der nach der Formel $Na_2S + J_2 = 2NaJ + S$ errechneten.

L. Hänel.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Eine Verbesserung der colorimetrischen Manganbestimmung mit Formaldoxim schlägt C. P. Sideris[1]) vor. Man titriert einen aliquoten Teil von 5 *ccm* der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des veraschten biologischen Materials mit n-Natronlauge (Methylrot als Indikator) und notiert die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge. Diesen Anteil verwirft man, weil der Indikator Methylrot bei der colorimetrischen Bestimmung die Ergebnisse stört. Man bringt einen neuen aliquoten Teil, am besten 10 *ccm*, in ein graduiertes 50 *ccm*-Zentrifugenrohr oder ein anderes Gefäß, setzt eine nach dem Titer mit Methylrot berechnete Menge Natronlauge hinzu und säuert dann mit 2 *ccm* 20%iger Essigsäure an. Die Neutralisation der Salzsäure mit Natronlauge begünstigt die Bildung von EisenII- und Manganphosphatniederschlägen. Die Zugabe von Essigsäure zu der Mischung löst zwar den Manganphosphat-, nicht aber den EisenII-phosphatniederschlag. Ein Phosphatüberschuß aus Pflanzengewebe von hohem Phosphorgehalt wird durch Zufügen von 0,5 *ccm* einer 5%igen Bleiacetatlösung entfernt. Man schüttelt die Mischung, läßt 10 Min. sich absetzen und behandelt dann, um den Bleiüberschuß zu beseitigen, mit 1 *ccm* 20%iger Natriumsulfatlösung. Nach ½ Stde. wird die Mischung entweder zentrifugiert oder filtriert. Man neutralisiert dann einen aliquoten Teil von 10 *ccm* des Zentrifugates oder Filtrates mit 40%iger Natronlauge, setzt 3 oder 4 Tropfen Formaldoximreagens[2]) zu und dann solange von der 40%igen Natronlauge, bis sich die Färbung entwickelt[2]). Eine Zugabe von Natriumcyanid, wie sie die Originalvorschrift[2]) verlangt, ist nicht nötig. Ein Zusatz von Eisenchlorid zu der Normallösung ist ebenfalls nicht nötig, wenn die Abscheidung des Eisens aus dem Untersuchungsmaterial vollständig war. Das Endvolumen der Versuchslösung und das der Vergleichslösung hat man entweder in einer graduierten Proberöhre oder in einem Meßkolben auf 15 oder auf 20 *ccm* aufzufüllen. — Der Verfasser teilt eine Kontrollanalysenreihe über Bestimmung bekannter sehr geringer Manganmengen (0,01 bis 0,005 *mg*) in Gegenwart von Phosphaten mit, aus der ersichtlich ist, daß in einer solchen Manganlösung, die Mengen von 0,01 bis 0,100 *mg* Phosphat enthält, die Fehlergrenzen im Mittel bei 2% liegen.

K. Fresenius.

Für die Mikrotitration von Selen haben G. Wernimont und F. J. Hopkinson[3]) eine gegenüber anderen einfachere und gleich genaue Methode angegeben: Für die Urinuntersuchung, für die die Methode

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 307 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 445 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **120**, 341 (1940). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 308 (1940).

bestimmt ist, zerstört man die organische Substanz einer 100 *ccm*-Probe des Urins mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber, trennt das Selen aus dem Gemisch durch Destillation in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure ab und fällt dann mittels schwefliger Säure und Hydroxylaminhydrochlorid, filtriert ab, wäscht aus und löst wieder in einer Lösung von Bromwasserstoff und Brom. Man zerstört das Brom und gibt einen Überschuß einer Natriumthiosulfatlösung bekannten Gehaltes zusammen mit etwas Kaliumjodid zu. Das unverbrauchte Natriumthiosulfat titriert man mit einer gestellten Natriumjodatlösung nach der „dead-stop"-Methode[1]) zur Bestimmung des Endpunktes. — *Bedarf an Reagenzien.* 0,01 n- und 0,001 n-Natriumthiosulfatlösung: Man bereitet aus dem chemisch reinen Reagens eine 0,1 n-Lösung mit frisch abgekochtem und abgekühltem destillierten Wasser, stellt sie nach 24stündigem Stehen gegen Kaliumdichromat ein und bewahrt sie in Glasstöpselflaschen kühl auf; auf diese Weise bleibt sie mehrere Wochen lang ohne irgendwelchen Zusatz haltbar. Man stellt aus dieser Lösung die Verdünnungen mit frisch abgekochtem, abgekühltem, destilliertem Wasser her, die mindestens 36 Stdn. haltbar sind. 1 *ccm* 0,001 n-Thiosulfatlösung entspricht 19,74 γ Selen. Kaliumjodat: Man krystallisiert das Kaliumjodat zweimal aus Wasser um und trocknet es bei 105° C im elektrischen Ofen; man braucht eine 0,1 n- und eine 0,001 n-Lösung. — Jodatfreies Kaliumjodid. Die 5%ige Lösung ist täglich frisch zu bereiten. Natriumsulfit: 5%ige Lösung. Phenol U. S. P. 5%ige wäßrige Lösung. Bromwasserstoff-Bromlösung: 48% Bromwasserstoffsäure und 1 Volum-% flüssiges Brom enthaltend. Schwefeldioxyd, flüssig, in einer Stahlflasche. Hydroxylaminhydrochlorid. Die in Abb. 17 abgebildete Anordnung besteht aus zwei Platindrahtelektroden EE, die angeschlossen werden. Man fertigt diese Elektroden an, indem man kleine Platindrahtschleifen in kurze Weichglasrohre einschmilzt. Zuweilen entstehen um die Einschmelzstelle im Glase nur mikroskopisch wahrnehmbare Sprünge, was sie zur Feststellung des Endpunktes unbrauchbar macht; schließt man durch Erhitzen in einer Flamme diese Risse wieder, so erlangen die Elektroden ihre Gebrauchsfähigkeit wieder; ein regelloses Verhalten ist zu beobachten, wenn das Platin nicht vollständig in die Lösung eintaucht. Es bezeichnen: B ein Trockenelement von 1—5 Volt; EE die Platinelektroden; G das Galvanometer (ein Teilstrich der Skala entspricht 0,025

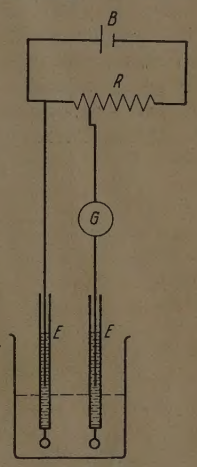


Abb. 17.

[1]) D. R. Clippinger und C. W. Foulk, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 216 (1939); vgl. diese Ztschrft. **121**, 364 (1941). C. W. Foulk und A. T. Bowden, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Ztschrft. **86**, 260 (1931). I. M. Kolthoff und N. H. Furman, Potentiometric Titrations, 2. Aufl., S. 122 (1931).

Mikroampère); R einen Rheostaten von etwa 1500 Ohm Widerstand (Potentiometertypus). Man benutzt den Apparat wie folgt: Die zu titrierende Thiosulfatlösung füllt man in einem 125 *ccm*-Becherglas auf etwa 25 *ccm* auf und setzt 1 *ccm* KJ-Lösung hinzu, stellt das Becherglas in den Apparat, rührt mit einem mechanischen Rührer um und stellt den Rheostaten R so ein, daß ein schwacher Strom durch die Elektroden hindurchgeht, was man durch die Bewegung der Galvanometernadel feststellen kann, die von ihrer Nullstellung sich einige Skalenteile fortbewegt. Die Spannung zwischen den Elektroden betrug meist etwa 100 Millivolt. Man gibt stetig 0,001 n-KJO_3-Lösung hinzu, bis das Galvanometer beginnt, von seiner Lage abzuweichen. Wenn man sich dem Endpunkt nähert, so zeigt das Galvanometer eine zeitweilige Abweichung nach jedem zugesetzten Tropfen des Reagenses. Am Endpunkt verursacht 1 Tropfen eine bleibende Galvanometerabweichung von 3—5 Skalenteilen und weiterer Zusatz von Kaliumjodat bringt die Galvanometernadel ganz aus der Skala heraus. Der Endpunkt ist scharf und wiederholbar, so daß man 0,005 *ccm* überschüssiger 0,001 n-Kaliumjodatlösung in 50 *ccm* Titriermischung nachweisen kann. K. Fresenius.

Seite

Sulfatbestimmung (H. L. Kahler. Ch. W. Wilson und W. A. Kemper) 126

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Elementaranalyse (W. R. Kirner. E. Yamaguti) (mit 1 Abbildung) 129

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Stickstoff (L. Gillo. S. E. Golbreich. T. Nagoshi und I. Nakagawa. C. S. Piper. W. C. Campbell und Marion I. Hanna. L. Palfray. C. Rocchi und R. del Monte. R. Lechner und M. Roß. L. A. Ynalvez. H. Lecoq. Th. A. G. Haanappel. Thérèse Jullig und J. Barbière. A. Lecco und L. Lilic. P. M. Heertjes) 133

Halogene (J. K. Sanchez. H. N. Das-Gupta) 136

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Korrosion (M. Werner. A. Vollmer. L. Kenworthy. E. Schürmann und H. Blumenthal. S. G. Clarke. C. J. Wernlund. J. Feiser. K. Heuberger. L. M. Henderson, M. S. Agruss und G. W. Ayers. H. Röhrig und K. Geier. O. Bartsch. A. V. Blom. H. Wagner) 137

Farbstoffe (Hans-Joachim Müller) 145

Textilindustrie (W. Schramek und F. Hempel. Paul-August Koch. W. W. Russell und N. T. Woodberry) 145

Papierindustrie (L. E. Simerl und B. L. Browning) 148

Kunststoffe (E. Jenckel und F. Woltmann. P. Nowak und H. Hofmeier. S. Erk und W. Holzmüller) (mit 1 Abbildung) 149

Baumaterialien (F. Grengg. R. Grün und Schlegel. H. Wittenhaus. W. Eitel, H. E. Schwiete und K. Wilmanns. L. Dawson und R. V. Andes. R. W. Nurse. R. Rasch. W. Marschner) 151

Glas, Keramik (W. Rollwagen und E. Schilz. A. Metz. H. Elsner v. Gronow. Erich Hoffmann, (Wien) 155

Metallurgie (R. Mitsche. L. Laurent) 156

Jodometrische Bestimmung von Phenol (B. G. Šimek und Š. Polátsik) 157

Bestimmung der Schwefelmengen in wäßrigen Schwefelsuspensionen (J. F. Les Veaux und R. G. Mewborne) 157

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Colorimetrische Manganbestimmung (C. P. Sideris) 158

Mikrotitration von Selen (G. Wernimont und F. J. Hopkinson) (mit 1 Abbildung) 158

Redaktion geschlossen am 21. Dezember 1942.

Der Redaktion sind ferner folgende Originalabhandlungen zugegangen:

Eegriwe, E., Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen V (eingel. 5. 12. 42).

Nieulescu, M. und **Caplescu, N.,** Eine neue volumetrische Glucosebestimmungsmethode (eingel. 21. 12. 42).

Lichtelektrisches Kolorimeter

Völlig objektiv.
Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar.
Neues Modell III mit Multiflex-Galvanometer.
Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterbroschüre.

DR. B. LANGE

Spezialfabrik
lichtelektrischer Zellen und Apparate.
Berlin-Zehlendorf-W, Hermannstraße 14/18.

Membranfilter
nach Prof. Zsigmondy in
jeder Porenweite für

MEMBRANFILTER

Filtration . Elektrofiltration
Dialyse . Elektrodialyse
Osmose . Elektroosmose

Membran-Apparaturen
MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT, GÖTTINGEN

Elektrometrische p_H-Messung
mit kleinen Lösungsmengen

Von Professor Dr. **Franz Fuhrmann,** Vorstand des Institutes für landwirtschaftliche Technologie und Photochemie der Technischen Hochschule Graz
Mit 60 Abbildungen im Text VI, 133 Seiten. 1941. RM 8.70

SPRINGER-VERLAG · WIEN

Filtriertiegel
glühbeständig gewichtskonstant
D. R. P.

Neue Form mit erhöht eingesetztem Filterboden Neue größere Porosität

STAATLICHE PORZELLAN MANUFAKTUR BERLIN

Er läßt sich Reagenzien und Chemikalien Marke SCHUCHARDT *kommen*

Dr. THEODOR SCHUCHARDT
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
CHEMISCHE FABRIK
GÖRLITZ

Verantwortlich f. d. Textteil: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden; f. d. Anzeigenteil: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 3. Druck von Carl Ritter & Co., Wiesbaden. Verlag von J. F. Bergmann, München. Printed in Germany.